

# COMPTES RENDUS

## DES SÉANCES

### DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

---

SÉANCE DU MARDI 26 DÉCEMBRE 1899,

PRÉSIDENCE DE M. VAN TIEGHEM.

---

#### RENOUVELLEMENT ANNUEL

DU BUREAU ET DE LA COMMISSION CENTRALE ADMINISTRATIVE.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Vice-Président pour l'année 1900, lequel doit être choisi, cette fois, parmi les Membres appartenant aux Sections de Sciences physiques.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 41,

M. H. Milne-Edwards obtient. . . . . 38 suffrages,

M. Fouqué. . . . . 2 »

M. Bouchard . . . . . 1 »

**M. H. MILNE-EDWARDS**, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est élu Vice-Président pour l'année 1900.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de deux de ses Membres qui devront faire partie de la Commission centrale administrative pendant l'année 1900.

MM. **DARBOUX** et **BORNET** réunissent la majorité des suffrages.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **MINISTRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE ET DES BEAUX-ARTS** adresse l'ampliation du Décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. *Georges Lemoine*, dans la Section de Chimie, en remplacement de M. *Friedel*.

Il est donné lecture de ce Décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **G. LEMOINE** prend place parmi ses Confrères.

**ASTRONOMIE.** — *Note sur les travaux contenus dans le volume des « Annales de l'Observatoire de Paris de 1897 »* ; par M. **LÉWY**.

« J'ai l'honneur de présenter à l'Académie l'ensemble des travaux méridiens effectués à l'Observatoire de Paris pendant l'année 1897, ainsi que les observations obtenues aux deux équatoriaux de la terrasse supérieure. Le Volume qui les renferme inaugure une nouvelle série d'*Annales* se distinguant des Volumes précédents, aussi bien au point de vue du plan adopté pour l'exécution des études qu'à celui de la forme choisie pour la publication. Des raisons très importantes nous ont obligé d'abandonner les traditions suivies pendant de longues années.

» En effet, le travail fondamental exécuté à l'aide des instruments méridiens et auquel ont collaboré presque tous les Astronomes de l'Observatoire de Paris depuis cinquante ans, la revision des zones de Lalande, est complètement achevé. Mais, en dehors de cette cause purement accidentelle, un changement de plan nous a été imposé par les conditions nouvelles dans lesquelles s'accomplissent aujourd'hui un grand nombre de recherches astronomiques.



» Les études principales dévolues, jusqu'à l'époque moderne, aux instruments méridiens, consistaient dans la mesure des constantes fondamentales de l'Astronomie de précision et dans la détermination des positions relatives des astres dans l'espace. Mais, la Photographie ayant armé les Astronomes d'un nouveau et puissant instrument d'investigation leur permettant d'évaluer avec beaucoup plus de facilité et en plus grand nombre les coordonnées relatives des étoiles, le programme des travaux à effectuer aux instruments méridiens s'est trouvé notablement réduit. Toutefois, leur tâche reste encore très étendue et elle devient d'autant plus difficile qu'ils serviront surtout à étudier les questions les plus élevées de l'Astronomie de mesure. Ils seront, en outre, appelés à concourir à la solution de nouveaux problèmes d'une nature très délicate, tels que la variation de la latitude, la détermination de la parallaxe solaire, etc. Mais, lorsqu'on veut aborder des études d'une nature si complexe, il faut, pour les mener à bonne fin, confier leur exécution à des astronomes habiles, formés à la suite d'une longue expérience, capables de mettre à profit toutes les ressources de la Science moderne, et leur accorder la liberté nécessaire pour déployer cette initiative personnelle qui est la condition essentielle du succès de toute œuvre scientifique. Il s'agit, en effet, de progrès à réaliser dans un domaine où la culture intellectuelle a déjà atteint un niveau très élevé. La centralisation excessive des travaux méridiens qui existait jusqu'à présent, basée sur la collaboration d'un nombre considérable d'observateurs, étant de nature à paralyser tout esprit d'entreprise, ne pouvait être maintenue plus longtemps dans les conditions données.

» En s'inspirant de ces considérations, il fallait non seulement affecter les instruments méridiens à de nouvelles recherches, mais établir en outre une autre organisation du travail scientifique. Voici dans quelles conditions cette réforme a été réalisée :

» Nous possédons trois instruments méridiens; chacun d'eux, en général, est maintenant confié à deux astronomes, assistés d'un aide, et employé à l'étude d'une des questions les plus importantes de l'Astronomie de précision. Les observations ainsi effectuées sont réduites, discutées, publiées en forme de Mémoires, sous le nom des astronomes qui les ont accomplies; en assumant la responsabilité scientifique de leurs recherches, ils recueillent d'une manière intégrale l'honneur que comporte le succès de leurs efforts.

» Dans le présent Volume, on verra pour la première fois les travaux méridiens publiés en quatre Mémoires distincts. Le premier, émanant de

M. Boquet, a pour objet l'observation du Soleil, des grosses planètes et des étoiles les plus brillantes.

» Le second renferme les recherches entreprises par MM. Oltramare et Lancelin, assistés par M. J. Chatelu, en vue de déterminer avec la plus grande exactitude possible les distances polaires d'un certain nombre d'étoiles fondamentales. Le troisième, ayant pour auteurs MM. Barré, Viennet et Brandicourt, contient les positions de la Lune, des planètes et d'un certain nombre d'étoiles; il s'agit surtout ici de déterminer les positions précises des étoiles de repères du Catalogue de la Carte photographique du Ciel pour les zones dévolues à l'Observatoire de Paris. Le quatrième est relatif à la détermination de la latitude de l'Observatoire de Paris, étude entreprise à l'aide de nouvelles méthodes par MM. Renan, Perchot et Ebert.

» Les ressources normales du budget de l'Observatoire n'ayant reçu aucune augmentation depuis bien des années, tandis qu'au contraire l'activité du personnel a toujours été croissante, il a fallu imprimer les recherches méridiennes dans une nouvelle forme qui, tout en maintenant dans les Tableaux les données essentielles des observations, a conduit à une grande économie d'espace.

» Dans le but de rendre ces travaux aussi rigoureux que possible, l'ensemble des réductions effectuées par les observateurs est transmis au Bureau des Calculs qui les soumet à une vérification approfondie. En vérité, une section de ce Bureau exécute sous la direction de M. Bossert, une nouvelle réduction entièrement indépendante de celle des astronomes. Les étoiles de Lalande, ainsi que les astres mobiles, y sont en outre soigneusement comparés soit aux éphémérides, soit aux divers Catalogues d'étoiles.

» L'ensemble de ces travaux est dirigé personnellement par le Directeur de l'Observatoire, assisté de M. G. Leveau, astronome titulaire, chef-adjoint du Service méridien.

» Le Volume renferme, comme par le passé, les observations faites, d'une part, à l'équatorial de la tour de l'Ouest, par MM. Bigourdan et Fayet; et, d'autre part, à la tour de l'Est, par M. Callandreau.

» Le Volume contient, en outre, les résultats des observations de M. Bigourdan sur les nébuleuses et amas d'étoiles correspondant aux heures XX et XXI. On sait que cet astronome a commencé cette grande et belle étude en 1884 et en a déjà publié antérieurement plusieurs fascicules.

» Les observations météorologiques faites dans le courant de l'année 1897 terminent cette publication. »



PHYSIQUE. — *Sur le rayonnement des corps radio-actifs.*Note de M. **HENRI BECQUEREL.**

« Depuis ma dernière Communication <sup>(1)</sup> relative à l'action d'un champ magnétique sur le rayonnement du radium, j'ai pu étudier de plus près ce phénomène. Il résulte des observations que je communique aujourd'hui que cette action du magnétisme ne semble pas être générale.

» M. et M<sup>me</sup> Curie ont eu l'obligeance de me remettre un peu d'une préparation d'azotate de polonium, presque aussi active que le radium, soit pour rendre l'air conducteur, soit pour impressionner une plaque photographique non enveloppée. Le rayonnement de cette substance, placée dans un champ magnétique, n'a manifesté aucune influence de l'ordre de celle qu'on observe avec le radium. Ni les phénomènes de phosphorescence, ni les actions photographiques n'ont révélé aucune influence appréciable de la part du champ magnétique.

» Je citerai, en particulier, les expériences comparatives suivantes : Entre les pôles d'un électro-aimant, dans un champ magnétique, dont l'intensité a été de 4000, puis de 10000 unités C.G.S., on a placé la préparation de polonium; au-dessus de cette matière, à des distances qui ont été dans diverses expériences de 2<sup>mm</sup> et de 1<sup>cm</sup>, on a disposé horizontalement, soit dans le champ, soit en dehors du champ, une plaque photographique non enveloppée, car le rayonnement du polonium est considérablement absorbé par le papier noir. Dans ces conditions, après quelques minutes de pose, on obtient sur la plaque photographique une impression symétrique par rapport à la position de la source active, et cette impression est la même, lorsque l'électro-aimant est excité ou lorsqu'il ne l'est pas.

» Si au polonium on substitue du radium, dans les mêmes conditions d'expérience, on obtient avec le champ magnétique et sur une plaque enveloppée une impression rejetée dans le sens du courant qui produit le champ, et ayant l'aspect que j'ai signalé antérieurement.

» Le rayonnement de la préparation de polonium qui a été soumise à ces expériences ne subit donc pas les mêmes influences que celui du radium. On savait déjà que ces deux rayonnements sont très inégalement absorbés par diverses substances; ce fait avait été, sinon publié, du moins vu par

(1) *Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 999.

M. et M<sup>me</sup> Curie, lorsqu'ils ont découvert et préparé ces matières; j'ai eu également l'occasion de le signaler l'année dernière <sup>(1)</sup>.

» On doit rapprocher de ces expériences une observation négative faite il y a quelque temps par M. et M<sup>me</sup> Curie sur le rayonnement de l'uranium dans un champ magnétique.

» L'action magnétique révèle donc, dans les caractères du rayonnement des diverses préparations radio-actives, des différences profondes d'une nature différente de celles que manifestent les phénomènes d'absorption <sup>(2)</sup>.

» En poursuivant les recherches que j'ai décrites dans ma dernière Note, j'ai recueilli diverses observations qui montrent que le rayonnement du radium, tout en se rapprochant considérablement des rayons cathodiques, ne semble pas avoir toutes les propriétés de ces rayons.

» Dans un champ magnétique qui, pour certaines expériences, a été rendu sensiblement uniforme, on a placé une petite quantité de radium sur une plaque photographique enveloppée de papier noir, horizontale et parallèle au champ; puis on a disposé à angle droit, normalement au champ, une seconde plaque photographique enveloppée de papier noir, et on l'a placée, dans diverses expériences, à diverses distances de la source radiante et des pièces polaires de l'électro-aimant. Après quelques minutes de pose, on obtient sur la plaque horizontale les courbes que j'ai décrites antérieurement, puis sur la plaque verticale une impression intense, limitée par une spirale dont le sens est celui du courant qui produit le champ.

» Dans un champ uniforme, l'origine de cette spirale est sensiblement au point de rencontre avec la plaque verticale d'une droite passant par la source et parallèle au champ, montrant que les rayons parallèles aux lignes de force ne sont pas déviés, ainsi que l'ont reconnu MM. Stefan Meyer et Schweidler. Ces rayons, rasant la plaque horizontale, ne donnent sur celle-ci aucune impression photographique.

» La spirale qui limite l'impression sur la plaque verticale est la trace, déformée par le champ, de la droite d'intersection des plaques horizon-

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 776.

<sup>(2)</sup> Depuis que j'ai communiqué cette Note à l'Académie, j'ai été informé que M. Giesel avait observé, avec du polonium et du radium, la déviation du rayonnement de ces substances par un champ magnétique. La préparation radio-active que M. Giesel a étudiée sous le nom de *polonium* doit être d'une autre nature que celle qui m'a été remise par M. Curie; cette observation date du 31 octobre 1899.



tale et verticale qui se comportent comme des écrans partiellement opaques. La tangente à la spirale à l'origine fait avec l'intersection des plaques, dans le sens du mouvement d'entraînement, un angle d'autant plus grand que la distance de la source à la plaque verticale est plus grande ou que le champ est plus intense.

» Ces expériences permettent de mesurer la déviation dans un champ magnétique. Si, comme il arrive pour les rayons cathodiques, on pouvait constater que le rayonnement transporte des charges électriques et est dévié dans un champ électrostatique, on sait que l'on pourrait déduire de la mesure des deux déviations la vitesse d'émission du rayonnement.

» Les expériences que M. et M<sup>me</sup> Curie ont réalisées jusqu'ici et celles que j'ai faites avec un champ électrique très intense n'ont montré ni transport de charges électriques appréciables, ni déviation sensible dans un champ électrique.

» Les courbes que donnent les photographies montrent que la vitesse de propagation du rayonnement du radium est de l'ordre de grandeur de la vitesse de rotation communiquée par un champ magnétique de 4000 unités C.G.S.

» Les mesures qu'on peut effectuer sur ces courbes donnent le rapport entre la vitesse de propagation et la vitesse angulaire d'entraînement du rayonnement. Je publierai prochainement les résultats de ces mesures. Si l'on assimile un champ magnétique à un milieu animé de mouvements giratoires, et si l'on admet, comme une hypothèse compatible avec les résultats de mes recherches antérieures sur la polarisation rotatoire magnétique, que, pour un champ égal à l'unité C. G. S. dans l'air, la vitesse de rotation des tourbillons soit  $2\pi \times 6,6 \times 10^5$  par seconde, on obtient pour la vitesse du rayonnement du radium des nombres tout à fait de l'ordre de grandeur de ceux qui ont été trouvés pour la vitesse des rayons cathodiques. »

BOTANIQUE. — *Cultures expérimentales sur l'adaptation des plantes au climat méditerranéen.* Note de M. GASTON BONNIER.

« Les plantes de la région méditerranéenne ont, en général, des caractères qui semblent en rapport avec le climat spécial de cette région. Ces plantes subissent le plus souvent deux périodes d'arrêt dans leur végétation annuelle : l'une en hiver, moins marquée que dans les régions tempérées;

l'autre en été, par suite de la grande sécheresse. Leur organisation permet aux végétaux méditerranéens de supporter un éclaircissement plus grand en même temps qu'une somme de chaleur plus élevée; elles ont, par suite, une assimilation chlorophyllienne énergique et doivent résister à une intense transpiration.

» Comme un grand nombre d'espèces répandues dans les régions tempérées font défaut dans le littoral méditerranéen, et inversement, comme la flore méditerranéenne contient un nombre considérable d'espèces spéciales, on peut se demander si les espèces ou les variétés qui croissent dans cette flore ont des caractères particuliers que ne peuvent acquérir les espèces ou variétés des régions plus froides. On peut aussi poser le problème autrement, et chercher si, dans une certaine limite tout au moins, les plantes des régions tempérées ne peuvent pas s'adapter au climat méditerranéen, en modifiant partiellement leur forme et leur structure.

» C'est cette dernière question que j'ai essayé de résoudre expérimentalement et, dans cette Communication, je donne un résumé des premiers résultats acquis, en me bornant aux changements obtenus dans la morphologie externe du végétal. J'exposerai plus tard les modifications de la structure anatomique.

» 1° *Établissement des cultures comparées.* — J'ai opéré sur un assez grand nombre d'espèces, parmi lesquelles je citerai les suivantes :

» *Teucrium Scorodonia, Rubus Idæus, Iris germanica, Euphorbia silvatica, Calamintha Clinopodium, Senecio Jacobæa, Veronica officinalis, Scabiosa Succisa, Scrofularia nodosa, Solidago Virga-aurea, Pulmonaria officinalis, Tanacetum vulgare, Aquilegia vulgaris, Primula officinalis, Ajuga reptans, Betonica officinalis, Fragaria vesca, Viola canina, Origanum vulgare, Stachys silvatica, Potentilla Tormentilla, Geum urbanum, Carex glauca, Helleborus fœtidus, Lysimachia vulgaris, Aira cæspitosa, Artemisia vulgaris, Robinia Pseudacacia, Fraxinus excelsior, Quercus sessiliflora, Fagus silvatica, Tilia silvestris, Evonymus japonicus, Ribes rubrum, Corylus Avellana, Syringa vulgaris, Ligustrum vulgare, Acer Pseudo-Platanus, Æsculus Hippocastanum, Carpinus Betulus, Picea excelsa, Pinus silvestris, Thuja occidentalis.*

» Pour chaque plante herbacée vivace, les touffes prises à Fontainebleau étaient divisées en touffes aussi semblables que possible, la moitié étant plantée sur les terrains du Laboratoire de Biologie végétale de Fontainebleau, l'autre moitié sur un terrain situé dans la plaine de La Garde, près de Toulon. Pour presque tous les arbres ou arbrisseaux, mis en cultures



comparées, les deux lots, installés l'un près de Fontainebleau, l'autre près de Toulon, provenaient de boutures ou de marcottes comparables du même individu initial. Pour le Pin et l'Epicéa seulement, j'ai dû prendre des pieds différents aussi exactement semblables que possible et provenant d'un semis fait dans des conditions uniformes. En somme, sauf pour ces deux Gymnospermes, les plants d'une même espèce croissant aux environs de Paris ou dans la région méditerranéenne étaient des fragments analogues *d'un même être*, ce qui rend les comparaisons bien meilleures que si l'on opère avec des graines, surtout lorsqu'on se borne à ne cultiver qu'un petit nombre d'individus de la même espèce.

» Afin d'éliminer toute influence pouvant provenir de la composition chimique du sol, une partie de la terre sur laquelle ont été établies les cultures près de Toulon a été transportée, et les plants à comparer ont été installés sur cette terre de Toulon amenée à Fontainebleau. D'ailleurs un troisième lot de chaque espèce était cultivé en même temps sur la terre du Laboratoire, et l'on pouvait se rendre compte, de la sorte, que l'influence du changement de climat l'emportait de beaucoup, dans ces cultures, sur l'influence exercée par la nature du sol. Toutes les plantes ont été laissées dans les conditions naturelles des deux climats, sans arrosages ni soins d'aucune sorte, sauf le sarclage.

» Ces expériences ont été commencées en janvier 1898, et dès la première année ont déjà donné des résultats remarquables, dont l'importance n'a fait qu'augmenter dans la saison de 1899.

» Les échantillons à examiner ont été prélevés, pour chaque plante, dans les trois séries de cultures (Toulon sur terre de Toulon, Fontainebleau sur terre de Toulon, et Fontainebleau sur terre de Fontainebleau) à des moments déterminés de l'évolution de la plante : floraison, fructification, époque où les feuilles sont complètement différenciées, etc. Des récoltes, faites aux mêmes dates, n'auraient pas permis de faire des comparaisons précises, le développement annuel de chaque végétal se faisant à des époques différentes dans la région méditerranéenne et aux environs de Paris.

» 2° *Différences observées.* — Presque toutes les espèces cultivées dans ces conditions ont montré, dès la première saison, des différences notables dans leur forme et dans leur port, suivant qu'elles se trouvaient dans le climat méditerranéen ou dans le climat de la région parisienne.

» D'une manière générale, les plants cultivés dans la région méditerranéenne

néenne ont présenté : des tiges plus ligneuses, même pour les tiges qui ne vivent qu'un an ; des feuilles relativement plus larges, plus épaisses, plus coriaces, à nervures mieux marquées, à dents moins nombreuses et moins aiguës, à limbe moins profondément divisé, et souvent plus longtemps persistantes ; des rameaux plus divariqués ou des inflorescences plus étalées.

» Comme on devait s'y attendre, certaines espèces ont naturellement varié plus que les autres, et quelques-unes n'ont présenté que des différences fort peu sensibles ; mais je n'ai noté, sur les plantes de ces cultures, aucune différence inverse de celles que je viens d'énumérer. Pendant la seconde saison, en 1899, toutes les modifications produites en 1898 se sont maintenues, et, en général, accentuées.

» Pour mieux préciser les résultats obtenus, je citerai les changements provoqués ainsi expérimentalement dans une même plante, par le changement de climat, pour un certain nombre des espèces citées plus haut.

» Parmi les plantes vivaces dont les parties aériennes n'évoluent que pendant une saison, on peut citer la Tanaisie (*Tanacetum vulgare*). Dans la région méditerranéenne, l'échantillon présente des feuilles moyennes moins divisées que les feuilles comparables des échantillons de Fontainebleau, à lobes plus confluent, souvent réunis entre eux au sommet de la feuille ; les lobes secondaires ont des dents moins aiguës, et la direction générale de la feuille fait un angle plus grand avec la direction de la tige ; les folioles forment aussi un angle bien moins aigu avec la direction du pétiole principal ; enfin, dans leur forme générale, les feuilles sont plus larges, mesurant en moyenne 0<sup>m</sup>,17 de longueur sur 0<sup>m</sup>,09 de largeur, tandis que les feuilles comparables des échantillons de Fontainebleau mesurent 0<sup>m</sup>,18 de longueur sur 0<sup>m</sup>,06 seulement de largeur.

» Dans les régions analogues de la plante, la tige mesure environ 6<sup>mm</sup> de largeur au lieu de 4<sup>mm</sup>,5 ; elle est plus épaisse, non seulement d'une manière absolue, mais surtout par rapport aux feuilles. L'inflorescence totale est plus divariquée dans les échantillons de Toulon et le corymbe de capitules qui la termine est plat ou même concave au lieu d'être un peu convexe comme dans les échantillons de Fontainebleau.

» Le Senecion (*Senecio Jacobaea*) présente des modifications encore plus frappantes. Cultivé dans la région méditerranéenne, il a acquis des feuilles larges, plates, à divisions très étalées et comme réunies entre elles à la base, presque tronquées au sommet, à limbe épais, tandis que les feuilles similaires des exemplaires de Fontainebleau sont très profondément divisées,



à lobes eux-mêmes découpés, à dents aiguës, à limbe mince. En comparant les exemplaires du Midi à ceux des environs de Paris, on ne croirait pas avoir sous les yeux deux échantillons de la même espèce, bien que tous ces plants proviennent de la même touffe initiale.

» Le Clinopode (*Calamintha Clinopodium*) est devenu, à Toulon, plus trapu, à tiges beaucoup plus épaisses, ligneuses vers la base, à feuilles plus étalées, relativement plus larges (0<sup>m</sup>, 20 de longueur sur 0<sup>m</sup>, 14 de largeur au lieu de 0<sup>m</sup>, 30 de longueur sur 0<sup>m</sup>, 13 de largeur).

» La Pulmonaire (*Pulmonaria officinalis*) a des feuilles de formes très différentes dans la région méditerranéenne et à Fontainebleau. Les feuilles de la base ayant acquis tout leur développement mesurent, en moyenne, dans le Midi, 0<sup>m</sup>, 11 de longueur sur 0<sup>m</sup>, 03 de largeur, et aux environs de Paris 0<sup>m</sup>, 29 de longueur sur 0<sup>m</sup>, 027 de largeur.

» Des modifications de même ordre ont été obtenues avec des Graminées ou des Cypéracées. C'est ainsi que l'*Aira cæspitosa*, dont les feuilles de la base mesurent en moyenne 0<sup>m</sup>, 40 sur 0<sup>m</sup>, 05 de largeur à Fontainebleau, ont en moyenne 0<sup>m</sup>, 23 de longueur sur 0<sup>m</sup>, 07 de largeur à Toulon et sont, en outre, plus épaisses, plus coriaces et moins flexibles; l'inflorescence de la plante est, dans le Midi, beaucoup plus ramassée et à pédoncules bien plus courts. Il s'est produit des caractères différentiels de même ordre avec le *Carex glauca*.

» Les arbres et arbustes ont subi des modifications analogues et l'on y remarque particulièrement le développement plus grand des nervures des feuilles. Ce fait est spécialement frappant si l'on considère les nervures d'ordre tertiaire, qui sont plus épaisses et plus saillantes dans les échantillons méditerranéens. Le Troëne (*Ligustrum vulgare*) offre des rameaux plus étalés, à feuilles plus élargies (28<sup>mm</sup> sur 15<sup>mm</sup> au lieu de 30<sup>mm</sup> sur 13<sup>mm</sup>), moins dentées. Le Lilas (*Syringa vulgaris*) acquiert à Toulon des feuilles plus épaisses du double, et persistant bien plus longtemps sur les branches. Le Frêne (*Fraxinus excelsior*) développe des feuilles dont le contour général est plus large par rapport à la longueur, avec des folioles à dents moins aiguës et moins nombreuses. Le Framboisier (*Rubus idæus*) produit des feuilles de 0<sup>m</sup>, 12 sur 0<sup>m</sup>, 10, alors que les feuilles comparables des exemplaires de Fontainebleau mesurent 0<sup>m</sup>, 16 sur 0<sup>m</sup>, 12; les folioles sont aussi bien plus larges, à nervures plus développées, les tertiaires nettement saillantes. Le Marronnier (*Æsculus Hippocastanum*) est très remarquable par l'épaisseur que ses feuilles acquièrent dans le Midi, par ses nervures accentuées, les tertiaires faisant nettement

saillie, alors qu'elles restent absolument sans relief dans les exemplaires de Fontainebleau. Le Chêne (*Quercus sessiliflora*) a acquis en deux ans presque tous les caractères de la variété du Chêne Rouvre qui pousse naturellement dans la région méditerranéenne. Les feuilles deviennent moins profondément lobées, plus larges, plus coriaces, longtemps persistantes à l'état vert.

» 3° *Comparaison avec les espèces méditerranéennes naturelles.* — Un certain nombre des espèces mises en expérience croissent naturellement dans les deux climats considérés. Or, si l'on compare les échantillons naturels recueillis dans la région méditerranéenne à ceux qui leur semblent assez similaires dans la région parisienne, on observe souvent des différences importantes, à tel point que ces plantes sont décrites comme variétés de la même espèce ou même comme espèces différentes du même genre. Bien que les comparaisons ne puissent être établies solidement ainsi, par de simples observations, on remarque cependant que la plupart des différences observées entre deux plantes du même type sont dans le sens indiqué et précisé par les cultures expérimentales. C'est ainsi que le *Senecio nemorosus* de Jordan se rapproche par bien des caractères des exemplaires de *Senecio Jacobæa* issus de Fontainebleau mais ayant poussé à Toulon ; c'est ainsi que dans la région méditerranéenne la Chicorée sauvage (*Cichorium Intybus* L.) devient le *Cichorium divaricatum* Schousb., à rameaux écartés de l'axe, à feuilles plus coriaces et plus épaisses. Les échantillons obtenus à Toulon avec le Frêne ordinaire (*Fraxinus excelsior* L.) se rapprochent du *Fraxinus parvifolia* G. G. tel qu'on le trouve dans la région méditerranéenne. Les échantillons développés à Toulon de *Betonica officinalis* L. sont très comparables à l'espèce décrite sous le nom de *Betonica occitana* Jord. dans la région provençale, etc, etc.

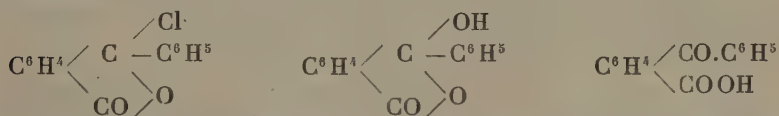
» Enfin, si même on compare l'ensemble de toutes les plantes méditerranéennes à l'ensemble de toutes les plantes des régions tempérées, on y trouve des caractères beaucoup plus marqués que ceux dont nous venons de parler : la lignification des tiges et même des tiges annuelles peut devenir considérable et la proportion des plantes tout à fait ligneuses est fort augmentée ; les plantes à feuilles épaisses, coriaces et persistantes sont beaucoup plus fréquentes ; la forme des feuilles, classiquement représentées par celles du Myrte ou du Laurier, se simplifie tandis que leurs nervures sont très épaisses ; les plantes à rameaux étalés ou à inflorescences divariquées sont en grand nombre, etc.



» En somme, en rapprochant les faits dont je viens de parler des résultats fournis par les cultures expérimentales, il est impossible de nier qu'un grand nombre d'espèces des régions tempérées puissent, dans une certaine mesure, changer de forme pour s'adapter au climat méditerranéen. De plus, les caractères provoqués par l'expérience se révèlent, bien qu'avec une intensité beaucoup moindre, comme analogues à ceux qu'on remarque chez les végétaux croissant naturellement sur le littoral méditerranéen et qui donnent à la Flore son aspect si spécial. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur la tautomérie de l'acide benzoylbenzoïque*; par MM. A. HALLER et A. GUYOT.

« Dans une Communication sur de nouveaux dérivés obtenus en partant de l'acide *o*-benzoylbenzoïque (<sup>1</sup>), nous avons essayé de donner une interprétation de la formation de diphenylphtalide aux dépens du chlorure de cet acide, en admettant pour ce chlorure la formule de constitution I, ce qui conduirait à donner à l'acide la formule II, au lieu de le considérer comme un acide cétonique III.



» Rappelons que M. Bredt (<sup>2</sup>), à la suite d'un travail effectué sur l'acide lévulique, acide  $\gamma$ -cétonique de la série aliphatique, avait considéré cette

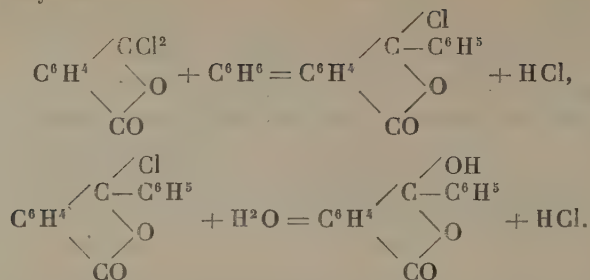
molécule comme une sorte d'oxylactone  $\text{CH}^2 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \diagdown \text{O}$ , et avait étendu

ces considérations à l'acide benzoylbenzoïque. Ajoutons que la formation de l'acide benzoylbenzoïque, aux dépens du dichlorure de phtalyle et de la benzine, en présence d'une quantité limitée de chlorure d'aluminium, autorise encore, dans une certaine mesure, à attribuer à cet acide la fonc-

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 139; 1894.

(<sup>2</sup>) *Liebig's Annalen*, t. CCXXXVI, p. 225; 1886.

tion d'une oxylactone



» Mais, dans beaucoup de réactions, chlorure et acide *o*-benzoylbenzoïques se comportent nettement comme des molécules  $\gamma$ -cétoniques. Il devenait donc intéressant de s'assurer, par la préparation de combinaisons étherées, si les deux modifications tautomères de l'acide pouvaient exister sous la forme d'éthers méthyliques, dans des circonstances déterminées. Cette tentative était d'autant plus justifiée que M. Wegschneider (<sup>1</sup>) est arrivé, par un procédé analogue, à mettre en évidence la tautomérie d'un acide  $\gamma$ -aldéhydique, l'acide opianique, qui, selon le mode d'éthérification employé, donne naissance à deux éthers méthyliques isomères. Nous avons donc éthérifié l'acide benzoylbenzoïque par cinq méthodes différentes, dans le but d'obtenir l'éther normal et le pseudo-éther.

» 1° *Éther méthylique obtenu par éthérification directe.* — Une solution d'une partie d'acide benzoylbenzoïque dans cinq parties d'alcool méthylique est saturée par du gaz chlorhydrique sec, puis abandonnée pendant vingt-quatre heures et évaporée au tiers de son volume primitif. Le liquide visqueux ainsi obtenu est étendu de dix fois son volume d'eau et agité avec l'éther. Après avoir été lavée au carbonate de soude, la solution étherée est séchée sur du chlorure de calcium, puis abandonnée à l'évaporation spontanée sous une cloche à dessiccation. On obtient une huile épaisse, incolore, qui ne tarde pas à se fondre en une masse cristalline, blanche, dure et cassante, qu'on débarrasse, par expression entre des doubles de papier à filtre, de traces de produit visqueux qui y adhère. Le produit, cristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, se présente sous la forme de prismes transparents, fondant à 52°, et dont de nouvelles cristallisations ne modifient pas le point de fusion. Rendement : 85 pour 100 de la théorie.

» 2° *Éther méthylique obtenu par action de CH<sub>3</sub>I sur le sel d'argent.* — Une partie de benzoylbenzoate d'argent a été mise en suspension dans dix parties de ben-

(<sup>1</sup>) *Monatshefte f. Chemie*, t. XIII, p. 252; 1892.

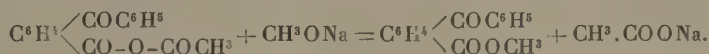


zine pure, puis additionnée d'iodure de méthyle, bien neutre, en léger excès, et chauffée au réfrigérant ascendant pendant deux heures. La solution benzénique laisse déposer, après filtration, des cristaux qui, après purification, fondent à 52°. Rendement presque théorique.

» 3° *Éther obtenu par action du méthylate de sodium sur l'anhydride benzoylbenzoïque.* — On met en suspension une partie d'anhydride finement pulvérisé dans cinq parties d'alcool méthylique absolu, et l'on ajoute la quantité théorique de méthylate de sodium. Après avoir chauffé, pendant quelques minutes, au réfrigérant ascendant, on évapore à sec au bain-marie. Le produit est traité par l'eau et par l'éther, et la solution étherée, après avoir été lavée au carbonate de soude et séchée sur du chlorure de calcium, fournit une masse qu'on purifie et fait cristalliser comme il est dit plus haut. On obtient ainsi des cristaux prismatiques fondant à 52° et qui ressemblent en tous points aux éthers 1° et 2°.

» 4° *Éther préparé par action du méthylate de sodium sur l'anhydride mixte acétylbenzoylbenzoïque.* — Une partie d'anhydride, préparé par le procédé Pechmann, est dissoute dans cinq parties d'alcool méthylique absolu, et la solution est additionnée de la quantité théorique de méthylate de sodium pur. Le mélange, après avoir été chauffé au réfrigérant ascendant, est évaporé à sec et le résidu est traité par l'eau et l'éther. La solution aqueuse renferme de l'acétate de sodium, tandis que la liqueur étherée contient le benzoylbenzoate de méthyle, qu'on fait cristalliser. Prismes transparents fondant à 52°. Rendement : 90 pour 100.

» Comme on le voit, dans cette double décomposition entre le méthylate de soude et l'anhydride mixte, c'est le groupement acide le plus riche en carbone qui entre en réaction avec l'alcool, tandis que le sodium se combine au reste le moins carboné :



» L'un de nous et M. Umbgroves <sup>(1)</sup> avons déjà observé une réaction analogue avec l'anhydride acétylbenzoylbenzoïque tétrachloré et le méthylate de sodium.

» 5° *Éther obtenu par l'action de l'alcool méthylique sur le chlorure de l'acide benzoylbenzoïque.* — On dissout, à froid, une partie de chlorure bien cristallisé dans dix parties d'alcool méthylique absolu; la solution est alors portée à l'ébullition, puis concentrée au tiers de son volume primitif, étendue de dix parties d'eau et traitée exactement comme dans le cas de l'éthérification directe. On obtient ainsi des cristaux ayant même habitus et un point de fusion identique à ceux obtenus par les autres méthodes, mais avec un plus faible rendement et moins purs du premier jet. Lors de l'expression entre les doubles de papier à filtrer, ils ont abandonné une quantité de produits huileux qui représentait environ le  $\frac{1}{10}$  de leur poids.

» *Conclusions.* — Quel que soit le mode opératoire employé, on obtient

---

(1) A. HALLER et H. UMBGROVES, *Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 90; 1899.

toujours le même éther, cristallisant en prismes fondant à 52°. Or, comme le procédé de préparation, décrit en 2°, exclut, dans une certaine mesure, l'existence d'une forme lactonique du composé benzoylbenzoïque mis en jeu, il faut admettre, ou bien que les deux formes d'éther n'existent pas et que, seule, la forme  $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup COC^6H^5 \\ \diagdown COOCH^3 \end{matrix}$  est susceptible de prendre naissance,

ou bien que la seconde forme  $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup C - OCH^3 \\ \diagdown CO \end{matrix} \begin{matrix} \diagup C^6H^5 \\ \diagdown O \end{matrix}$  n'est pas stable et se transpose aussitôt formée. »

M. ALBERT GAUDRY présente à l'Académie le résumé d'un travail de M. Erland Nordenskjöld. Il s'exprime dans les termes suivants :

« Notre éminent associé M. Nordenskjöld m'envoie de Stockholm une Note de son fils Erland, intitulée : *La grotte du Glossotherium (Neomylodon) en Patagonie*. Comme cette Note dépasse les limites accordées dans les *Comptes rendus*, je crois devoir en donner le résumé à l'Académie.

» L'animal de la Cueva Eberhardt, qui a été l'objet des recherches de MM. Otto Nordenskjöld, Florentino Ameghino, Lönnberg, Smith Woodward, Hauthal, Santiago Roth, Lehman-Nitsche, vient d'être étudié par M. Erland Nordenskjöld, au moyen d'une multitude d'échantillons qu'il a recueillis lui-même en Patagonie et qu'il a comparés avec les pièces de l'important Musée de Copenhague.

» M. Erland Nordenskjöld adopte l'opinion que cet édenté nommé *Neomylodon Listai* par M. Ameghino, dont on a trouvé des peaux garnies de poils et des excréments, est une espèce déjà connue à l'état fossile; ce serait le sous-genre de *Mylodon*, appelé *Glossotherium Darwini*, auquel on a aussi donné le nom de *Grypothorium*.

» M. Erland Nordenskjöld prétend qu'on n'a pas de preuves que cette singulière créature ait été domestiquée, ainsi que le dit M. Hauthal, et il repousse le nom de *Grypothorium domesticum*.

» Il y a plusieurs grottes auprès de la ferme Eberhardt. Elles sont ouvertes dans des conglomérats formés de fragments de porphyres et d'autres roches cristallines; M. Nordenskjöld a exploré ces diverses grottes. Il a fait dans la principale des fouilles méthodiques, en tenant



compte du contenu de chaque couche. Il distingue trois couches qui sont de haut en bas :

» *Couche A.* — Elle renferme des cendres, du foin, des coquilles de *Mytilus*, des objets d'industrie, des os fendus pour en retirer la moelle; ces os proviennent tous d'animaux vivant dans le pays.

» *Couche B.* — On y trouve des cendres avec des os d'*Auchenia lama* et d'un Équidé auquel M. Roth a appliqué le nom d'*Onohippidium Saldiasi* Moreno. Des feuilles et des branches d'arbres indiquent que, lors de sa formation, le pays était boisé.

» *Couche C.* — Elle repose sur le fond rocheux de la grotte; elle a 1<sup>m</sup> d'épaisseur. M. Nordenskjöld n'y rencontre plus des branches et des feuilles d'arbres, mais seulement des herbes; il en conclut que, lors de sa formation, le pays était, comme les Pampas, couvert d'herbes et dépourvu d'arbres. Il déclare que c'est dans cette couche seulement qu'il a recueilli les os du *Glossotherium Darwini*; ils y sont très nombreux. Il a rencontré auprès d'eux beaucoup d'excréments non fossilisés qu'il attribue au *Glossotherium*, parce qu'ils sont mêlés aux poils de cet Édenté. Il a rapporté aussi des restes d'un grand *Felis onca*, d'un *Marauchenia*, de l'*Onohippidium Saldiasi*, un rocher d'un enfant et une courroie.

M. Erland Nordenskjöld pense que la peau du *Glossotherium* rapportée par M. Otto Nordenskjöld et décrite par M. Lönnberg a été recueillie dans la couche *B*, mais qu'elle pourrait provenir originairement de la couche *C* d'où elle aurait été tirée par les hommes.

En résumé, il croit que le *Glossotherium* de la Cueva Eberhardt ne vit plus de nos jours, mais que cependant il appartient à des temps moins anciens que l'époque quaternaire. »

## NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Correspondant pour la Section de Géographie et Navigation.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 44,

M. le général Gallieni obtient . . . . . 42 suffrages,

M. Savorgnan de Brazza. . . . . 2 »

M. le général **GALLIENI**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. F. MARTIN soumet au jugement de l'Académie un appareil destiné à l'arrêt instantané des chevaux emportés.

( Commissaires : MM. Marey, Maurice Lévy. )

M. LAMBERT-ROYNIN adresse une Note relative à un principe pouvant servir à la direction des ballons.

( Renvoi à la Commission des Aérostats. )

## CORRESPONDANCE.

M. H. POINCARÉ, Président du Bureau des Longitudes, présente l'*Annuaire du Bureau des Longitudes pour l'année 1900*. Il signale, parmi les innovations introduites cette année, l'adoption du temps moyen civil compté de 0<sup>h</sup> à 24<sup>h</sup> et un Tableau des équivalents électrochimiques des corps simples.

M. CH. MÉRAY, nommé Correspondant pour la Section de Géométrie, adresse ses remerciements à l'Académie.

M. ROSENBUSCH, nommé Correspondant pour la Section de Minéralogie, adresse ses remerciements à l'Académie.

MM. DE BEAUMONT, J. BECQUEREL, BESNOIT et CUILLÉ, BLONDLOT, BOX-JOUR, CARVALHO, CAULLERY et MESNIL, CESTAN, COURMONT et DOYON, JULES DRACH, ENGEL, GIARD, KILIAN, LÉCAILLON, LE HELLO, E. LE ROY, MORAT, NYRÉN, PARTIOT, A. RATEAU, LOUIS ROULE, SCHLAGDENHAUFFEN et REEB, VAILLARD, Marquis DE VOGÜÉ (Président de l'*Office central des OEuvres de Bienfaisance*), ZEEMANN et WEISS adressent des remerciements à l'Académie pour les distinctions accordées à leurs travaux.



ASTRONOMIE. — *Observation de l'éclipse de Lune du 16 décembre 1899 à l'équatorial photographique, à Toulouse.* Note de M. MONTANGERAND, présentée par M. Lœwy.

« Pendant l'éclipse partielle de Lune du 16 décembre, 12 clichés ont été obtenus à l'équatorial photographique de l'observatoire de Toulouse : 8 des différentes phases du phénomène, 4 en vue d'expériences diverses. Il a paru utile de donner les résultats des premiers, faits avec des plaques Lumière : rapides, lentes, ou panchromatiques.

» I. *Plaque lente* (pose : 3 secondes). — 16 minutes après l'entrée de la Lune dans l'ombre.

» La partie éclairée de l'astre donne une image très nette avec de nombreux détails. La partie cachée ne vient pas, mais le contour du disque est apparent.

» II. *Plaque rapide* (pose : 1 seconde). — 23 minutes après l'entrée dans l'ombre.

» La partie brillante est surposée ; le reste apparaît, mais sans détails précis ; le bord obscur est très nettement dessiné.

» III. *Plaque lente* (pose : 3 secondes). — 42 minutes après l'entrée dans l'ombre.

» Seule, la partie éclairée est obtenue et avec détails.

» VI. *Plaque panchromatique* (pose 20 minutes). — Le milieu de la pose était à 8 minutes avant le milieu de l'éclipse.

» Le phénomène est alors dans son maximum. Le bord resté brillant ne donne que peu de détails ; l'image est noircie par un voile intense. Quant au reste du disque lunaire, il est vu très distinctement ; on reconnaît tous les détails de la surface.

» VII. *Plaque panchromatique* (pose : 15 minutes). — 17 minutes (milieu de la pose) après le milieu de l'éclipse. Le moment du minimum de lumière est passé ; la partie éclairée est plus étendue ; son image est plus noire sur le cliché. En revanche, la netteté du reste du disque est complète ; le cliché montre tous les détails, ou à peu près, habituellement reconnus dans les poses sur la pleine Lune. Ce cliché est supérieur au précédent. VI et VII contiennent de nombreuses traînées d'étoiles voisines de la Lune.

» VIII. *Plaque rapide* (pose : 10 minutes). — 39 minutes avant la sortie de l'ombre.

» On avait placé devant la plaque, sur l'image de la moitié éclairée de l'astre, un écran noir; mais, en raison des difficultés de cette opération, le cliché est fortement surposé. Aucun détail.

» IX. *Plaque rapide* (pose : 2 secondes). — 16 minutes avant la sortie de l'ombre.

» Le disque étant presque entièrement brillant, il y a surpose. Le bord obscur ne donne que ses contours.

» XI. *Plaque lente* (pose : 3 secondes). — 1 minute avant la sortie de l'ombre.

» L'image est très nette; un bord seul est encore légèrement échancré.

» Le ciel était un peu nuageux pour la pose I, mais très beau pour toutes les autres. Les images dans le champ de la lunette-pointeur étaient assez bonnes.

» On a pointé généralement sur des pics; mais pour VI, VII, VIII sur une tache ronde, blanche et bien définie du disque obscur.

» L'instrument étant réglé sur le mouvement des étoiles, il a fallu employer les rappels. L'astre étant à peu près au lunistice et son déplacement en déclinaison étant par conséquent faible, la conduite dans ce sens de l'instrument était ainsi facilitée.

» De l'examen comparatif des clichés VI et VII il résulte que VII est préférable. Une pose de quinze minutes, ou à peu près, est donc suffisante pour obtenir l'image du disque, caché dans l'ombre, avec tous ses détails, au moins pour la présente éclipse.

» J'ai comparé les clichés actuels à ceux obtenus pendant l'éclipse totale du 27 décembre 1898 (voir *Comptes rendus* du 2 janvier 1899).

» Les premiers sont supérieurs aux seconds, comme étendue de la surface obscure reproduite. Le 27 décembre 1898, pendant la totalité une portion notable du disque était sensiblement plus éclairée que le reste, et ce contraste s'est représenté sur les clichés correspondants, tandis que pour l'éclipse du 16 décembre dernier, à part le bord resté hors du cône d'ombre, le disque était d'une lumière assez uniforme. Aussi les clichés actuels donnent toute la surface cachée dans l'ombre; ceux du 27 décembre 1898 n'en montrent qu'une partie, très notable d'ailleurs.

» Dans ces deux phénomènes, des plaques panchromatiques ont été employées et des poses de quinze minutes obtenues. Il semble bien que ce genre de plaques et cette durée donnent les meilleurs résultats pendant les éclipses totales ou presque totales.

» Des épreuves sur papier (positives) des quatre clichés I, II, VI, VII



décrits dans les lignes qui précèdent, soumises à l'Académie, donnent assez bien l'idée des clichés originaux, quoiqu'elles leur soient sensiblement inférieures. »

ASTRONOMIE. — *Observations de la nouvelle planète EY (Charlois) faites à l'observatoire de Besançon, avec l'équatorial coudé, par M. P. CHOFARDET.*

Note transmise par M. L.-J. Gruey, présentée par M. Lœwy.

Dates. 1899.	Étoiles.	Grandeur.	Planète. — Étoile.		Nombre de comparaisons.
			Ascension droite.	Distance polaire.	
Décembre 8.....	<i>a</i>	9	<sup>m s</sup> —1.45,21	+10.34,8	15:12
9.....	<i>a</i>	9	—2.38,95	+ 7.15,8	12:16
11.....	<i>b</i>	6	+3. 6,60	+ 0.28,9	12:16
12.....	<i>b</i>	6	+2.10,20	— 3.14,5	12:16
13.....	<i>b</i>	6	+1.18,12	— 6.48,8	12:10

*Positions des étoiles de comparaison.*

Étoiles de compar.	Ascension droite moyenne 1899,0.	Réduction au jour.	Distance polaire moyenne 1899,0.	Réduction au jour.	Autorités.
<i>a</i>	<sup>h m s</sup> 4.35.43,16	+5,70	75.22.20,2	— 9,9	Yarnall, 1981
<i>a</i>	»	+5,70	»	— 9,8	»
<i>b</i>	4.28. 6,79	+5,71	75.22. 4,8	—10,7	Glasgow I, 1099
<i>b</i>	»	+5,72	»	—10,7	»
<i>b</i>	»	+5,72	»	—10,7	»

*Positions apparentes de la planète.*

Dates. 1899.	Temps moyen de Besançon.	Ascension droite apparente.	Log. fact. parallaxe.	Distance polaire apparente.	Log. fact. parallaxe.
Déc. 8.....	<sup>h m s</sup> 10.47. 4	<sup>h m s</sup> 4.34. 3,65	2,825 <sub>n</sub>	75.32.45,1	0,678 <sub>n</sub>
9.....	9.41.56	4.33. 9,91	1,233 <sub>n</sub>	75.29.26,2	0,689 <sub>n</sub>
11.....	9.27.25	4.31.19,10	1,253 <sub>n</sub>	75.22.23,0	0,689 <sub>n</sub>
12.....	10. 6. 5	4.30.22,71	1,021 <sub>n</sub>	75.18.39,6	0,679 <sub>n</sub>
13.....	9.11.32	4.29.30,63	1,279 <sub>n</sub>	75.15. 5,3	0,690 <sub>n</sub>

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Organisation de l'enregistrement quotidien de la Chromosphère entière du Soleil à l'observatoire de Meudon. Premiers résultats.* Note de M. H. DESLANDRES, présentée par M. Janssen.

» J'ai organisé déjà l'enregistrement quotidien de la Chromosphère entière du Soleil à l'Observatoire de Paris, après des recherches nombreuses sur la question. (Voir, en particulier, *Comptes rendus*, t. CXIII, p. 307; t. CXIV, p. 276 et 578; t. CXV, p. 222; t. CXVII, p. 716 et 1053; t. CXVIII, p. 842 et 1312; t. CXXVI, p. 879.)

» En février 1892, M. Hale, directeur de l'observatoire de Chicago, et moi, nous annonçons que le spectre des facules solaires contient des raies brillantes violettes, identifiables avec les raies H et K attribuées au calcium; ce qui assure la photographie des vapeurs correspondantes sur le disque et, d'autre part, aussi la photographie des protubérances, vainement tentée jusqu'alors.

» Je montre, de plus, que ces mêmes raies brillantes apparaissent sur le disque entier plus ou moins fortes et décèlent, en réalité, la chromosphère ou partie basse de l'atmosphère solaire (telle qu'on la verrait isolée de la surface du disque), dans la partie très étendue qui est projetée sur le disque, et qui jusqu'alors avait échappé à l'observation.

» Ce résultat est une extension nouvelle de la méthode spectrale qui a été inaugurée en 1868 par MM. Janssen et Lockyer, et qui, jusqu'en 1892, a assuré par l'observation oculaire la reconnaissance journalière des protubérances et de la chromosphère au bord extérieur.

» Dès le début, j'ai réclamé l'enregistrement quotidien et même continu de la chromosphère entière du Soleil par ces moyens nouveaux; et, à partir de 1893, j'ai organisé à l'Observatoire de Paris deux spectrographes automatiques enregistreurs appelés *spectrographe des formes* et *spectrographe des vitesses*. Le premier donne la chromosphère projetée sur le disque avec ses plages brillantes, et aussi, mais avec une pose plus longue, les protubérances du bord extérieur. Le second donne les mouvements des vapeurs chromosphériques dans le sens du rayon visuel et, en plus, l'épaisseur de la chromosphère au bord.

» J'ai organisé ces mêmes appareils à l'observatoire de Meudon, avec l'assentiment et le concours du directeur, M. Janssen, grâce à une subven-

tion spéciale que l'Académie a bien voulu m'accorder. Je présente dans cette Note la description générale de l'appareil établi à Meudon, qui diffère de celui de Paris, et les premiers résultats obtenus. Il sera question seulement du spectrographe des formes, le spectrographe des vitesses étant réservé pour une Note ultérieure.

» L'appareil comprend deux parties principales : 1° un sidérostas qui renvoie dans une direction constante les rayons solaires réfléchis et qui, complété par un objectif astronomique, donne une image du Soleil réelle et fixe ; 2° un spectrographe mobile à deux fentes, qui reprend cette image réelle et en extrait la lumière spéciale de l'atmosphère solaire sous la forme d'une ligne lumineuse, la lumière de la surface de l'astre étant éliminée, et qui, par le mouvement de la ligne lumineuse, reconstitue l'image même de l'atmosphère solaire et de ses plages brillantes.

» A Paris le sidérostas est du type Foucault ; les rayons sont réfléchis horizontalement, et j'ai pu facilement augmenter la distance focale de l'objectif et obtenir successivement deux séries de photographies de la chromosphère de valeur croissante :

» *Première série : de 1893 à 1896 inclus.* — Objectif de 0<sup>m</sup>,12 et de 2<sup>m</sup>,80 de distance focale. Agrandissement 2 par le spectrographe. Image finale de la chromosphère de 50<sup>mm</sup> de diamètre.

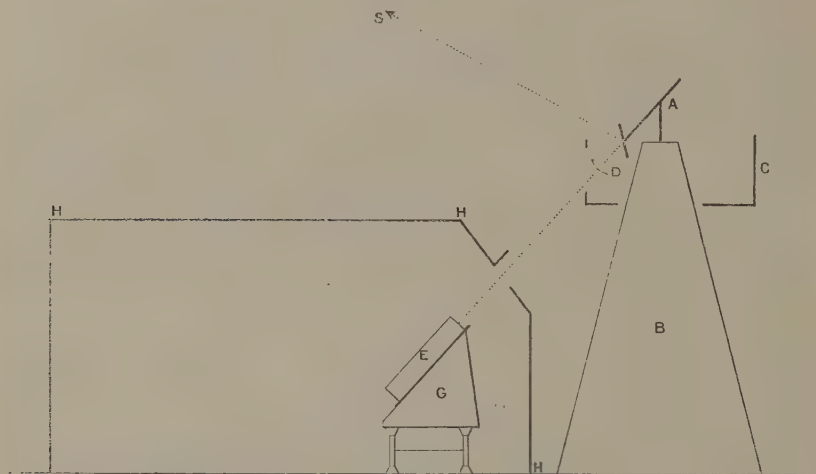
» *Deuxième série : 1897 et 1<sup>er</sup> semestre de 1898.* — Objectif de 0<sup>m</sup>,30 et de 5<sup>m</sup> de distance focale. Agrandissement 1,7 par le spectrographe. Image finale de la chromosphère de 85<sup>mm</sup>.

» A Meudon le seul sidérostas existant a été mis à ma disposition par M. Janssen. Il est polaire, plus simple que le précédent et de marche plus régulière, mais ne se prête pas aux grandes distances focales. Les rayons solaires sont réfléchis suivant une ligne parallèle à l'axe du monde, donc très inclinée sur l'horizon, le long de laquelle sont disposés l'objectif et le spectrographe. Le dessin schématique ci-contre montre la disposition adoptée. A la partie supérieure est le sidérostas sur un pilier indépendant dont la hauteur a été réglée sur la distance focale (3<sup>m</sup>,20) du seul objectif disponible d'ouverture égale à 0<sup>m</sup>,20. Le spectrographe et son chariot mobile sont à la partie inférieure, dans un bâtiment spécial que l'on a recouvert en pierre, terre et chaume, pour diminuer les variations de température. L'agrandissement par le spectrographe a été porté à trois fois ; si bien que l'image chromosphérique atteint 92<sup>mm</sup> et est plus grande que les deux précédentes.



» Le pilier du sidérostât et le bâtiment annexe ont été construits en 1898; et, pendant le premier semestre de 1899, le sidérostât et le spectrographe, avec leurs nombreux accessoires, ont été mis en place (<sup>1</sup>).

*Coupe schématique verticale (dans le plan méridien) qui montre la disposition générale du sidérostât et du spectrographe.*



- A, Sidérostât polaire.
- B, Pilier massif qui porte le sidérostât.
- C, Galerie faisant le tour du sidérostât et indépendante du pilier.
- D, Objectif astronomique.
- E, Spectrographe.
- G, Chariot mobile sur roues portant le spectrographe.
- HH, Bâtiment avec appentis recouvert de terre et chaume.
- S, Direction du Soleil.

» En juin 1899 j'ai commencé la troisième série de photographies de la chromosphère. Je présente à l'Académie plusieurs épreuves qui donnent, les unes la chromosphère projetée sur le disque, les autres les protubérances du bord extérieur. Les résultats généraux sont les suivants :

» Les épreuves de l'année 1899 offrent un intérêt spécial, à cause du

---

(<sup>1</sup>) Le spectrographe a été payé en partie avec la subvention fournie par l'Académie; les autres dépenses (bâtiments, accessoires) ont été supportées par les budgets des bâtiments civils et de l'observatoire.

voisinage d'un minimum de taches. Les premières épreuves de 1892 et 1893, au contraire, ont été faites au moment du maximum de taches et de facules. L'image chromosphérique offrait alors de larges plages très brillantes à l'emplacement des facules du disque, et, en outre, de petits maxima de lumière formant ce que j'ai appelé le *réseau chromosphérique*. La présence de ces maxima avait été contestée dans la région polaire; mais j'ai montré qu'ils existaient aux pôles comme en tous les autres points du disque. De même, j'ai obtenu le réseau chromosphérique sur le disque entier, en 1897 et 1898, alors que le pôle n'offrait plus de facules visibles. Enfin, les épreuves de cette année le montrent également complet sur toute la surface, même lorsque le disque entier est dénué de taches et aussi de facules appréciables.

» Le réseau chromosphérique semble donc permanent; il est d'ailleurs persistant, en ce sens qu'il conserve en général la même forme au même point pendant plusieurs heures. Il apparaît souvent formé par des sortes de mailles qui, en 1898, avaient paru moins nombreuses que les années précédentes <sup>(1)</sup>. Les épreuves de l'année 1899, plus rapprochée du minimum, ne confirment pas cette diminution, difficile à apprécier, d'ailleurs, à cause des différences entre les appareils employés successivement et aussi parce que les mailles ne sont pas également nettes. Il est seulement très probable que l'intensité du réseau a diminué par rapport aux annexes du maximum.

» Dans une Note prochaine, je présenterai les résultats du spectrographe des vitesses qui donne les vitesses et l'épaisseur de la chromosphère, c'est-à-dire des éléments susceptibles de varier pendant la période solaire. »

---

(1) Le réseau est constitué plutôt par des masses brillantes isolées, qui souvent se soudent et forment alors des mailles. Puis, parfois, l'éclat de la maille augmente, et une facule est alors visible au point correspondant de la surface du disque; enfin parfois, au milieu de la maille, apparaît une tache. Les mailles les plus intenses et les plus larges correspondent aux plus fortes facules et taches. D'ailleurs, dans le réseau chromosphérique, on peut distinguer les régions à masses isolées, les régions à mailles nettes et les régions intermédiaires entre les deux précédentes. Les mailles ont souvent des formes polygonales qui rappellent les images formées par les bords des cratères enchevêtrés dans certaines parties de la Lune. Dans les deux cas, les mailles chromosphériques et les bords des cratères lunaires correspondent à des parties élevées de la surface de l'astre.



*Remarques sur la précédente Communication; par M. J. JANSSEN.*

« Ainsi que le dit M. Deslandres, la Communication ci-dessus vise le commencement d'observations qui doivent être continuées régulièrement et constituer un véritable service de l'observatoire.

» A côté des photographies qui nous donnent l'état de la surface solaire, il est intéressant d'obtenir également des photographies nous renseignant sur l'existence des facules et des protubérances. Ces documents sont même indispensables pour connaître l'état général du globe solaire au point de vue photosphérique et chromosphérique, c'est-à-dire au point de vue des phénomènes de la surface du globe solaire. L'immense atmosphère coronale et ses annexes restent encore en dehors de nos études journalières. A cet égard, il y aura à créer des méthodes nous permettant leur étude journalière. Alors le cycle de ces études sera complet.

» Les études de M. Deslandres sur ce sujet avaient été commencées par lui à l'Observatoire de Paris. J'ai tenu à lui créer à Meudon une installation qui lui permit de les continuer et de les développer, et, sous ce rapport, nous avons fait tout ce que les ressources de l'observatoire permettaient. Les fonds que l'Académie a bien voulu lui accorder à ma demande l'ont également beaucoup aidé au point de vue instrumental.

» On sait que la méthode employée ici repose en principe sur celle que j'ai proposée en 1869 <sup>(1)</sup> et qui consiste dans l'emploi d'une seconde fente permettant d'isoler dans le spectre obtenu à l'aide de la première une radiation déterminée.

» MM. Hale et Deslandres ont fort habilement appliqué ce principe et, par son aide, ont obtenu les intéressants résultats qu'on connaît et auxquels je suis heureux d'applaudir. A cet égard, et c'est là surtout le but de ces remarques, je voudrais appeler l'attention sur l'intérêt des comparaisons qu'il y aurait à faire, pour un même instant, entre les photographies solaires ordinaires et ces photographies spéciales des facules et des protubérances. Ces comparaisons conduiraient à fixer les rapports qui existent entre ces diverses manifestations solaires.

» Il y a là une voie qui serait certainement féconde en résultats. »

---

(1) *Comptes rendus*, 11 janvier et 28 mars 1869.

ÉLECTRICITÉ. — *De l'emploi des courants triphasés en Radiographie.*Note de M. **DELÉZINIER**, présentée par M. Lippmann.

« Les courants triphasés, employés de préférence dans les secteurs de construction récente, n'ont pu jusqu'à présent être utilisés en Radiographie. En 1896, des vues théoriques ont été émises sur la possibilité de leur emploi à l'aide de trois bobines actionnant une ampoule à trois pôles. De l'avis des principaux constructeurs, ce dispositif n'a pas même été expérimenté. A la date du 26 septembre 1899, il résultait des expériences de Radiguet que, si l'on relie une bobine par les deux bouts de son inducteur à deux quelconques des fils d'un triphasé, il ne jaillit pas d'étincelles entre les pôles de l'induit, mais il s'y produit une flamme analogue à celle de Tesla; l'ampoule refuse de s'éclairer, et si par le chauffage on diminue la raréfaction, elle s'éclaire un instant dans toute son étendue et se brise.

» M. Radiguet m'ayant confié le matériel utilisé par lui dans ses essais sur le secteur triphasé de Limoges (50 pulsations, 120 volts), j'ai fait, de septembre à décembre 1899, des recherches d'où il résulte que :

» 1° Aucune ampoule placée sur l'induit ne s'éclaire si l'on excite la bobine par une prise sur deux quelconques des fils d'un triphasé. En diminuant la raréfaction, on voit l'ampoule s'éclairer uniformément quelques secondes, puis se briser.

» 2° Des interrupteurs divers (type Foucault ou Neef), mis dans le primaire, refusent de fonctionner. Le Wehnelt à réglage ne prend pas un régime régulier. En amenant la durée d'oscillation propre des interrupteurs au synchronisme avec la pulsation du secteur, les résultats ne sont pas meilleurs, même si le réglage est fait au diapason enregistreur avec le signal Deprez. Le résultat le moins mauvais est donné par les interrupteurs qui ont par construction le moins de self et d'hystérésis.

» 3° Si l'on interpose un électro à noyau feuilleté, formé de deux branches rectilignes à 120°, portant deux bobines de sens inverse, de faible résistance, dont les nombres de spires décroissent de deux tours par couche :

» α. Le Wehnelt fonctionne avec une régularité absolue pendant des heures. Il doit avoir pour liquide une solution saturée d'alun de potassium; un platine à réglage avec bain d'amalgame d'étain, un ajutage en ébonite ou en stéatite, la grande électrode creuse en plomb à courant

d'eau intérieur. La bobine donne des étincelles nourries, mais jamais la longue étincelle en chenille du Wehnelt sur continu.

»  $\beta$ . L'éclairage de l'ampoule est si parfait que la stroboscopie seule en montre les intermittences.

»  $\gamma$ . Si, laissant le reste en l'état, on intervertit les extrémités du fil induit par rapport à l'ampoule, celle-ci ne s'inverse pas. La zone éclairée ne se déplace pas, elle est aussi active pour les plaques, un peu moins lumineuse pour l'écran.

»  $\delta$ . Les interrupteurs à période variable fonctionnent très bien quand on peut les synchroniser avec la période du secteur. Le plus satisfaisant est le solénoïde vertical à extrémité inférieure plongeant dans le mercure. En le réglant de façon que la portion de phase utilisée soit  $\frac{\pi}{2}$  à  $\frac{3\pi}{2}$  ou inversement on obtient d'excellentes radiographies.

» J'ai pu ainsi, avec un matériel ordinaire pour courant continu, examiner et radiographier de nombreux cas de fractures, exostoses, lésions par projectiles, lésions pulmonaires, cardiaques, etc. »

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur les discontinuités produites par la détente brusque de gaz comprimés.* Note de M. PAUL VIEILLE, présentée par M. Sarrau.

« J'ai étudié, dans de précédentes Communications, la propagation par ondes planes, dans un milieu en repos, de perturbations brusques produites par la combustion d'explosifs, et montré que le phénomène de discontinuité prévu par la théorie pouvait être mis en évidence, soit par la mesure des vitesses de propagation, soit par l'étude de la déformation du front de l'onde.

» La méthode d'enregistrement des vitesses de propagation était fondée sur l'inscription simultanée, sur un même cylindre tournant, de pistons légers placés aux extrémités d'un tube fermé, le phénomène excitateur étant produit au voisinage de l'une des extrémités.

» La méthode suppose l'onde initiale symétrique : cette onde peut être obtenue, sans l'emploi des explosifs, à l'aide de gaz comprimés dans des ampoules en verre sphériques du diamètre du tube et dont la rupture par pulvérisation sous pression croissante présente une brusquerie très grande.

» Mais on est limité dans cette voie, au point de vue de l'intensité du



phénomène, par la capacité relativement faible de la sphère inscrite dans le tube cylindrique. Le coefficient d'affaiblissement de l'onde devient, dans ce cas, considérable, et je n'ai pu observer, dans des tubes de 22<sup>mm</sup>, sur des parcours de 1<sup>m</sup> dans l'air et pour des pressions de rupture de 50 atmosphères, que des vitesses de 430<sup>m</sup> supérieures de 100<sup>m</sup> environ à la vitesse normale du son.

» On peut, au contraire, en partageant un tube en deux parties par un diaphragme dont on provoque la rupture par compression lente du gaz dans l'un des segments, donner à la masse excitatrice une valeur quelconque. Mais, en même temps, le phénomène cesse d'être symétrique et les mesures de vitesse de propagation exigent l'enregistrement latéral d'un même côté du diaphragme. L'enregistrement a été obtenu par des pistons légers, normaux à l'axe du tube, et affleurant par leur base sa paroi interne. Ces pistons sont contrebutés par des ressorts dont la déformation s'inscrit parallèlement à l'axe du tube, sur un même cylindre tournant.

» On obtient des diaphragmes de faible masse et de grande résistance en utilisant des lames de collodion. Les pressions de rupture de ces lames présentent une régularité bien supérieure à celle des lames de verre trempé ou non trempé, ou de clinquant d'acier, que j'avais expérimentées tout d'abord. La rupture des diaphragmes s'opère suivant des lignes rayonnant du centre et régulièrement espacées, et les segments ainsi formés sont arrachés ou rabattus sur la paroi du tube suivant un mode très favorable à l'écoulement rapide du gaz. Cette rupture s'opère sous le diamètre de 22<sup>mm</sup> à 27<sup>atm</sup> absolues pour l'épaisseur de 0<sup>mm</sup>, 29, et à 14<sup>atm</sup> pour l'épaisseur de 0<sup>mm</sup>, 11.

» J'ai également utilisé des diaphragmes en papier, rompant sous la pression de 2<sup>atm</sup> absolues.

» J'ai étudié tout d'abord comment les vitesses de propagation dans l'air variaient avec la pression de rupture et quelle était la loi d'amortissement des vitesses.

» Dans ces expériences, le diaphragme était voisin de l'un des fonds du tube (271<sup>mm</sup>) et formait une chambre de petite capacité, 100<sup>cc</sup> environ. Le tube avait plus de 6<sup>m</sup> de longueur et recevait en divers points des enregistreurs identiques. Chaque mesure de vitesse comportait cinq à six déterminations effectuées en permutant alternativement les enregistreurs en vue d'éliminer leurs retards propres.

» Le Tableau suivant résume les résultats observés :

Nature du diaphragme.	Pressions absolues de rupture.	Vitesses moyennes de propagation mesurées entre des points distants du diaphragme de		
		0 <sup>m</sup> , 052 et 0 <sup>m</sup> , 458.	0 <sup>m</sup> , 458 et 1 <sup>m</sup> , 888.	0 <sup>m</sup> , 458 et 4 <sup>m</sup> , 015.
		0 <sup>m</sup> , 052 et 0 <sup>m</sup> , 458.	0 <sup>m</sup> , 458 et 1 <sup>m</sup> , 888.	0 <sup>m</sup> , 458 et 4 <sup>m</sup> , 015.
Collodion 0,29... <sup>mm</sup>	27 <sup>atm</sup>	625,4 <sup>m</sup>	606,4 <sup>m</sup>	570,5 <sup>m</sup>
Collodion 0,11... <sup>mm</sup>	16 <sup>atm</sup>	»	540,2 <sup>m</sup>	»
Papier.....	2 <sup>atm</sup>	»	»	390,2 <sup>m</sup>

» Il résulte de ces nombres que la détente d'une faible masse d'air comprimé à 27 atmosphères suffit à assurer dans l'air sous la pression atmosphérique des vitesses de propagation en tube cylindrique supérieures à 600<sup>m</sup> et que ces vitesses se soutiennent sur plusieurs mètres avec le même ordre de grandeur, la décroissance de la vitesse étant de 20<sup>m</sup> environ par mètre de parcours dans les limites observées.

» Des détentes brusques beaucoup plus faibles assurent encore des vitesses de propagation très supérieures à celles du son. Les explosifs ne jouent donc aucun rôle essentiel dans les phénomènes de propagation à grande vitesse que j'ai antérieurement signalés.

» En second lieu, j'ai cherché comment la capacité du réservoir influait sur la vitesse de propagation.

» A cet effet, le diaphragme était disposé à 2<sup>m</sup>,508 de l'un des fonds de façon décupler environ la longueur et le volume de la chambre à gaz.

» Les essais ont porté sur les diaphragmes les plus résistants de 0<sup>mm</sup>,29 avec rupture à 27 atmosphères. La vitesse mesurée entre les points distants du diaphragme de 0<sup>m</sup>,458 et 1<sup>m</sup>,888 a été trouvée dans six expériences comportant la permutation alternée des enregistreurs de 608<sup>m</sup>,9. Elle diffère donc à peine de la vitesse de 606<sup>m</sup>,4 obtenue dans des conditions identiques avec le petit réservoir de 100<sup>cc</sup>.

» Il y a donc lieu de penser que la discontinuité qui assure la vitesse de propagation reste la même dans ces divers cas et que l'influence de la capacité du réservoir s'exerce seulement sur le mode d'alimentation de cette discontinuité.

» L'étude directe de la forme de l'onde propagée justifie cette prévision et permet de montrer que la grandeur de la discontinuité qui assure des vitesses de propagation de 600<sup>m</sup> est, conformément aux données théoriques, bien inférieure à la pression de 27 atmosphères qui produit la rupture des diaphragmes.

» Cette étude fera l'objet d'une prochaine Communication. »

PHYSIQUE. — *Sur quelques phénomènes que présente le fer.*

Note de M. G<sup>ALY</sup>-A<sup>CHÉ</sup>, présentée par M. Sarrau.

« On sait que MM. Osmond et Werth ont été conduits, pour expliquer les particularités que présente la trempe des aciers, à admettre l'existence de deux variétés allotropiques du fer, le fer  $\alpha$ , stable à la température ordinaire, et le fer  $\beta$ , stable aux hautes températures. Nous allons décrire sommairement quelques expériences qui paraissent venir à l'appui de cette manière de voir.

» Le fer que nous avons utilisé est presque chimiquement pur, il a notamment été trouvé complètement *exempt de carbone* et contient seulement des traces de phosphore.

» Ce fer a été étiré à la filière en barres rondes de 8<sup>mm</sup> de diamètre, dans lesquelles on a découpé mille cylindres de 13<sup>mm</sup> de hauteur. Ces cylindres ont été recuits à 1000° et refroidis dans des cendres chaudes. La durée du refroidissement a été d'environ douze heures.

» *Essais effectués à la presse hydraulique.* — Si l'on comprime à la presse les cylindres de fer ainsi obtenus et qu'on construise la courbe des écrasements en fonction des charges, on constate que ces cylindres sont très homogènes. Pour chacun d'eux, l'écrasement permanent commence seulement sous une pression voisine de 900<sup>kg</sup> correspondant à 18<sup>kg</sup> par millimètre carré. Cette pression de 18<sup>kg</sup> est la limite élastique du fer à la compression.

» Chaque cylindre s'écrase d'environ 0<sup>mm</sup>, 10 sous la pression constante de 900<sup>kg</sup>, donnant lieu ainsi au phénomène connu sous le nom de *palier*. L'écrasement croît ensuite en même temps que la charge.

» Si à une époque quelconque de l'essai on laisse tomber la pression et qu'on la réapplique aussitôt progressivement, on constate que le cylindre ne commence à s'écraser de nouveau que lorsqu'on a atteint la pression antérieurement supportée, et l'on n'observe plus de palier.

» Mais si, au lieu de réappliquer la pression aussitôt après l'avoir enlevée, on attend quelques heures, le cylindre pourra supporter sans déformation une pression supérieure à la pression antérieurement appliquée. En outre, le cylindre commencera à s'écraser de quelques centièmes de millimètre sous charge constante et la courbe des écrasements en fonction des charges présentera une amorce de palier.

» La surélévation de limite élastique observée croît avec le temps et tend vers une limite (50<sup>kg</sup> par millimètre carré, si la limite élastique primitive était de 43<sup>kg</sup>).

» Enfin, si l'on attend six mois avant de réappliquer la pression, la pression supportée reste toujours très supérieure à la pression antérieurement appliquée, et la longueur du palier obtenu est comparable à celle du palier observé lors de la compression initiale.

» *Influence de la vitesse du refroidissement.* — Lorsqu'on porte un cylindre de fer à la température de 1000° et qu'on le laisse refroidir en enregistrant, par exemple à l'aide du couple thermo-électrique Le Chatelier, la température en fonction du temps, on sait que, pour une température voisine



de 850°, on observe un arrêt dans la marche du thermomètre, arrêt qui dénote un dégagement de chaleur correspondant à un changement d'état. Nous avons répété cette expérience et effectué, en outre, les suivantes :

» Après avoir chauffé un cylindre de fer à une température supérieure à 850°, nous l'avons laissé se refroidir lentement et nous avons constaté l'existence d'un palier en soumettant ce cylindre à l'essai de compression lente.

» Mais, si dans les mêmes conditions on refroidit brusquement le fer en le jetant dans l'eau froide, le palier disparaît à l'essai de compression. Ce palier réapparaît avec le temps. On peut hâter sa réapparition en chauffant le cylindre, même légèrement.

» Lorsque le fer a été chauffé à une température inférieure à 850°, le palier subsiste toujours, quelle que soit la vitesse du refroidissement.

» Nous devons ajouter que, jusqu'à la température de 1000°, la limite élastique paraît être indépendante de la température à laquelle a été porté le cylindre et de la vitesse du refroidissement.

» Au-dessus de 1000°, la limite élastique du fer refroidi brusquement diminue avec la température.

» Ces faits semblent bien montrer qu'il existe deux variétés allotropiques du fer : l'une  $\alpha$ , stable à la température ordinaire ; l'autre  $\beta$ , stable aux hautes températures.

» La variété  $\beta$  peut être obtenue à la température ordinaire, soit par refroidissement brusque, soit en déformant le métal ; mais le fer à l'état  $\beta$  revient à l'état  $\alpha$ , lentement à la température ordinaire, rapidement si l'on élève la température, même en la maintenant au-dessous du point de transformation. »

CHIMIE APPLIQUÉE. — *Sur les changements de volume corrélatifs du durcissement des liants hydrauliques.* Note de M. H. LE CHATELIER, présentée par M. Carnot.

« Les ciments et, en général, tous les liants hydrauliques augmentent de volume pendant leur hydratation. M. Considère a montré récemment le rôle de ce phénomène dans la consolidation des poutres en ciment armé. Pour les ciments portlands de bonne qualité, le gonflement linéaire est en moyenne de  $\frac{2}{1000}$  ; cela résulte des déterminations concordantes de MM. Tetmaier, Dyckerhof, Considère et Blount. Si l'existence de ce gonflement

est connue depuis longtemps, il ne paraît pas qu'on se soit préoccupé jusqu'ici d'en rechercher la cause. On a admis comme évident que le volume des hydrates formés était plus grand que la somme des volumes de l'eau et du ciment anhydre. Il m'a semblé que cette hypothèse méritait d'être soumise au contrôle de l'expérience. Elle ne s'impose pas nécessairement; il se pourrait très bien que le volume *apparent* et le volume *absolu* varient en sens inverse pendant l'hydratation. C'est bien en effet, comme je vais le montrer, ce qui se passe; l'augmentation du volume apparent résulte d'un déplacement relatif des différentes particules solides. C'est un phénomène analogue, mais sur une échelle très réduite, à celui qui se produit dans l'extinction de la chaux.

» Pour les mesures j'ai employé de grands thermomètres de 70<sup>cc</sup> de capacité dans lesquels on introduit par le vide la pâte molle, puis au-dessus une certaine quantité d'eau s'arrêtant à mi-hauteur dans la tige. On scelle ensuite à la lampe l'extrémité supérieure de cette tige. Il ne reste plus qu'à mesurer de temps en temps la descente progressive du sommet de la colonne liquide. Son déplacement donne la mesure très précise de la diminution du volume absolu; cette diminution est d'ailleurs accompagnée d'une augmentation du volume apparent qui finit par amener la rupture des réservoirs en verre après un temps compris généralement entre un mois et six mois.

» Le Tableau suivant donne les résultats d'une série d'expériences commencées en 1894. Les contractions sont exprimées en centimètres cubes et rapportées à 100<sup>gr</sup> de matière. Une croix indique la rupture du tube par gonflement apparent.

	6 heures.	1 jour.	7 jours.	1 mois.	6 mois.	18 mois.	5 ans.
Ciment portland de Boulogne .....	0,4	0,7	2	2,9	×		
» (roches grises)....	0,6	1,0	2,7	4,1	4,6	×	
Ciment lent de Grenoble.....	1,2	1,8	3,8	3,9	×		
» rapide » .....	1,2	1,8	2,0	2,2	2,4	3,6	×
Chaux siliceuse de Saint-Astier.....	0,0	0,3	1,2	1,8	2,2	2,6	3,0
Grappier du Teil.....	0,0	0,2	0,6	1,5	1,9	2,6	3,0
Ciment siliceux de Ruoms .....	0,2	0,9	2,8	3,6	4,5	4,5	4,7
1 p. SiO <sup>2</sup> calcinée + 1 p. CaO, H <sup>2</sup> O...	0,0	0,3	2,5	3,1	3,9	×	

» On voit donc que pour la plupart des liants hydrauliques la contraction après achèvement du durcissement est comprise entre 4<sup>cc</sup> et 5<sup>cc</sup>.

» Ces expériences montrent que la diminution du volume absolu dans le durcissement des mortiers est un fait aussi constant que l'accroissement de leur volume apparent. Il n'y a aucune corrélation à établir entre ces

deux ordres de phénomènes dont les causes sont nécessairement indépendantes.

» Une contraction semblable accompagne l'hydratation de la chaux, de la magnésie et du plâtre. Je l'ai vérifié par des expériences directes, mais un calcul basé sur les densités de ces corps anhydres et hydratés suffit pour établir, *a priori*, ce fait. »

CHIMIE. — *Sur la température de transformation des deux variétés quadratique et orthorhombique de l'iodure mercurique.* Note de M. D. GERNEZ.

« La transformation de l'iodure mercurique rouge quadratique en cristaux jaunes orthorhombiques sous l'influence de la chaleur est réversible, mais le phénomène présente, dans les deux sens, un retard : 1° celui que M. Mallard a désigné sous le nom de *surfusion cristalline*, qui se manifeste lorsque l'iodure jaune est lentement refroidi à une température inférieure à celle où la transformation *peut* s'effectuer; la durée de ce retard se prolonge très longtemps, à l'abri de poussières cristallines de l'autre forme, car je conserve des cristaux de ce genre, restés jaunes, depuis le 24 mars dernier; 2° le retard que j'ai appelé *surchauffe cristalline*, que présentent les cristaux rouges qui persistent tels à une température supérieure à celle où l'on pourrait les observer jaunes. Ces deux phénomènes expliquent la diversité des nombres indiqués par les savants qui ont observé la transformation de ces deux variétés d'iodure mercurique. Elle est indiquée par les uns (1) comme se produisant vers 150°, par les autres (2) vers 130°. D'autres déterminations plus précises fixent cette température à 126° (3).

» Si l'on considère que la présence d'un cristal de l'une des variétés détermine la formation de cristaux identiques dans les conditions de température et de pression où ils sont la figure d'équilibre stable, on voit qu'il est possible de déterminer avec certitude la température de la transformation, en opérant sur une couche mince d'iodure mercurique dont une partie est rouge et l'autre chauffée de manière à devenir jaune, puis en mettant le tout dans un bain à température constante et notant quels sont

(1) OPPENHEIM, *Dictionnaire de Würtz*, t. II, 1<sup>re</sup> Partie, p. 346.

(2) WYROUBOFF, *Bulletin de la Société chimique*, 3<sup>e</sup> série, t. IX, p. 216.

(3) GMELIN, *Traité de Chimie*; G.-F. RODWELL et H.-M. ELDER, *Proceedings of the Royal Society*, t. XXVIII, p. 284.



les cristaux qui augmentent aux dépens des autres. Si le milieu ambiant est à une température inférieure à celle où la transformation est possible, les cristaux rouges envahissent la région jaune contiguë; s'il est à une température supérieure, les cristaux jaunes se développent aux dépens des rouges.

» L'expérience comporte quelques précautions que je vais indiquer : 1° il convient d'opérer dans des tubes de verre très minces afin que la température des cristaux qui s'y trouvent soit aussi peu différente que possible de celle du milieu ambiant; 2° il faut de plus que l'iodure mercurique forme une couche *continue* adhérente à la paroi du tube, ce que l'on obtient facilement, lorsqu'on opère sous la pression atmosphérique, en fondant l'iodure dans le tube ouvert, étalant le liquide sur ses parois et refroidissant; 3° pour suivre la marche du phénomène qui est très lente dans le voisinage du point de transformation, il est nécessaire de tracer sur le tube des traits équidistants qui serviront de repère.

» Le tube présentant des régions rouges et jaunes, déterminées par exemple par un fil de platine enroulé en hélice et qu'on chauffe par un courant électrique, est plongé dans un bain à température constante et l'on suit la marche du phénomène : elle est rapide si la température ne diffère que d'une quinzaine de degrés du point de transformation; elle est beaucoup plus lente pour des températures plus rapprochées et l'on peut, par des essais successifs, reconnaître que le point de transformation est compris entre deux températures de plus en plus voisines. A 125° les cristaux rouges s'allongent sur fond jaune avec une lenteur extrême, à 127° les cristaux jaunes envahissent le fond rouge, mais avec une vitesse très faible. La température de transformation est donc très voisine de 126° sous la pression atmosphérique.

» Pour ce qui est de la température de transformation des deux espèces de cristaux dans le vide, on peut la déterminer de la même manière. Il est cependant nécessaire de faire une remarque : si, en effet, après avoir placé les cristaux rouges dans un tube, on fait le vide et scelle le tube à la lampe, puis qu'on essaie de liquéfier l'iodure pour en étaler une couche sur les parois, les cristaux se subliment sans passer par l'état liquide et vont se déposer plus loin en poussière cristalline à éléments isolés. On évite cet inconvénient en liquéfiant l'iodure dans le tube avant de faire le vide. On peut alors procéder comme nous l'avons indiqué et l'on constate que la température de transformation est sensiblement la même que sous la pression atmosphérique, c'est-à-dire voisine de 126°.

» Un savant aussi remarquable par l'originalité de ses vues que par l'importance de ses découvertes, M. Wyruboff (<sup>1</sup>), a indiqué que cette température de transformation dans le vide est seulement 75°. Je vais expliquer l'illusion dont il a été victime. Si l'on met dans un tube des cristaux rouges d'iodure mercurique, qu'on y raréfie l'air autant que possible et qu'on ferme le tube, il se produit, dès qu'on le chauffe, des vapeurs d'iodure. Ces vapeurs, quelle que soit la température de leur production, donnent, comme je l'ai établi antérieurement, lorsqu'elles rencontrent un corps froid, un dépôt de cristaux jaunes. M. Wyruboff chauffait le tube à 75°, le retirait du bain et observait que la surface interne était jaune. Ce dépôt se produisait aussitôt que le tube se refroidissait, mais ces cristaux jaunes ne résultaient pas de la transformation des cristaux rouges, ils étaient dus à la condensation, sur la paroi refroidie, de la vapeur émise par ces cristaux. On peut aisément obtenir ce résultat, à toutes les températures inférieures ou supérieures à 126°, lorsqu'on retire le tube du bain où il est plongé. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouvelles expériences sur l'activité du manganèse par rapport à la phosphorescence du sulfure de strontium.* Note de M. **JOSÉ RODRIGUEZ MOURELO** (<sup>2</sup>).

« Dans une Communication antérieure, j'ai exposé le résultat obtenu dans la préparation du sulfure de strontium phosphorescent, en substituant, comme matière active, le sous-nitrate de bismuth au carbonate de manganèse en très petites proportions. La phosphorescence, toujours intense, présentait, dans ce cas, une coloration vert jaunâtre, assez claire. En faisant varier les conditions expérimentales, j'ai pratiqué plusieurs essais, dont les résultats sont consignés dans cette Note.

» On employa, comme substance active, le sulfate de manganèse pur et anhydre. Ce corps, d'après les expériences de M. Lecoq de Boisbaudran, mêlé à d'autres sulfates, tels que ceux de magnésium et de zinc, et calciné, produit dans le vide, sous l'influence des effluves électriques, une phosphorescence rougeâtre.

» Pour 100<sup>gr</sup> de  $\text{SrCO}_3$  on employa 30<sup>gr</sup> de soufre et 0<sup>gr</sup>, 2 de  $\text{MnSO}_4$ ; le mélange

(<sup>1</sup>) *Bulletin de la Société chimique*, 3<sup>e</sup> série, t. IX, p. 291.

(<sup>2</sup>) Travail fait au laboratoire de Chimie de l'École centrale des Arts et Métiers de Madrid.

bien fait, on le mit dans un creuset en terre fermé; on le rouvrit, pendant trois heures, à la température du rouge vif. Il en résulta un sulfure presque blanc, assez dur et doué d'une très intense phosphorescence d'un vert jaunâtre clair, excitable par la seule exposition de quelques secondes à la lumière diffuse. A 100<sup>gr</sup> de  $\text{SrCO}_3$ , on ajouta 50<sup>cc</sup> d'eau, qui contenait dissous 2<sup>gr</sup> de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  préalablement dépourvu d'eau et 0<sup>gr</sup>,5 de  $\text{NaCl}$  fondu. On calcina le mélange après dessiccation et, à la strontiane impure résultant, on ajouta 30<sup>gr</sup> de soufre et 0<sup>gr</sup>,2 de  $\text{MnSO}_4$ . En soumettant de même au feu, on obtint un sulfure de strontium encore plus brillant et nécessitant moins d'exposition lumineuse que dans le cas précédent. On obtint un effet analogue en mêlant d'abord le  $\text{MnSO}_4$  avec le  $\text{SrCO}_3$  et en y ajoutant  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaCl}$  dissous, sans modifier autrement le procédé.

» On peut encore mêler 2<sup>gr</sup> de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  desséché, 0<sup>gr</sup>,5 de  $\text{NaCl}$  et 0<sup>gr</sup>,2 de  $\text{MnSO}_4$ , en ajoutant au mélange 100<sup>gr</sup> de  $\text{SrSO}_3$  et 30<sup>gr</sup> de soufre. Chauffé sans accès d'air, pendant trois heures, à la température du blanc, le sulfure de strontium devient excitable au plus haut degré, avec une phosphorescence splendide vert clair, nuancée de jaune.

» Dans une autre série d'expériences, le procédé employé fut celui-ci : à 100<sup>gr</sup> de  $\text{SrCO}_3$  on ajouta 50<sup>cc</sup> d'eau qui contenaient, en dissolution, 2<sup>gr</sup> de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et 0<sup>gr</sup>,5 de  $\text{NaCl}$ , et 20<sup>cc</sup> d'eau avec 0<sup>gr</sup>,2 de  $\text{MnSO}_4$ . On dessécha le mélange à 85° en agitant continuellement; il fut soumis ensuite à la température de 120°, pour achever la dessiccation. En y ajoutant 30<sup>gr</sup> de soufre et chauffant au rouge vif, pendant trois heures, on obtint un sulfure de strontium de magnifique phosphorescence vert jaune.

» A 100<sup>gr</sup> de  $\text{SrCO}_3$  on ajouta 50<sup>cc</sup> d'eau qui contenait en dissolution 0<sup>gr</sup>,2 de  $\text{MnSO}_4$ ; on procéda à la dessiccation, comme plus haut; le produit, bien mélangé à 30<sup>gr</sup> de soufre, fut chauffé, au rouge vif également pendant trois heures. Il en résulta un sulfure de strontium très phosphorescent et très excitable, mais à un moindre degré que l'antérieur.

» On versa sur 100<sup>gr</sup> de  $\text{SrCO}_3$  50<sup>cc</sup> d'eau ayant en dissolution 2<sup>gr</sup> de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et 0<sup>gr</sup>,5 de  $\text{NaCl}$ ; le mélange, séché à 120°, fut calciné pendant quatre heures au rouge; la strontiane résultante fut mêlée à 30<sup>gr</sup> de soufre et 0<sup>gr</sup>,2 de  $\text{MnSO}_4$  bien sec. Chauffant pendant trois heures au rouge vif, on obtint un sulfure doué d'une phosphorescence intense qui persista longtemps, après une très courte exposition à la lumière diffuse.

» Avec la même quantité de 100<sup>gr</sup> de  $\text{SrCO}_3$ , on mêla 50<sup>cc</sup> d'eau où l'on avait dissous 0<sup>gr</sup>,2 de  $\text{MnSO}_4$ . En faisant la dessiccation et chauffant comme il est dit, on obtint de la strontiane impure; ce corps, mélangé à 30<sup>gr</sup> de soufre, 0<sup>gr</sup>,5 de  $\text{NaCl}$  et 2<sup>gr</sup> de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , donna, après avoir été chauffé au rouge vif pendant trois heures, un sulfure de strontium assez blanc, dur, granuleux, comme le sont tous ceux de la série, et doué d'un très grand pouvoir phosphorescent, que la plus petite excitation de la lumière diffuse fait développer.

» Il résulte de ces expériences que le sulfate de manganèse, ainsi que le carbonate de manganèse et le sous-nitrate de bismuth, se présentent comme activant la phosphorescence du sulfure de strontium, de telle sorte que la luminescence devient beaucoup plus intense, dure plus longtemps et se produit après une moindre exposition à la lumière diffuse. Les proportions indiquées sont celles qui ont donné les meilleurs résultats dans les nombreuses expériences effectuées.



» Quant à la comparaison entre les pouvoirs actifs des substances citées, celle qui paraît les posséder à un plus haut degré, c'est le carbonate de manganèse fraîchement préparé, précipité et sec, en dehors du contact de l'air; puisqu'il suffit de  $0^{\text{gr}}, 15$  pour obtenir sensiblement les mêmes effets qu'avec  $0^{\text{gr}}, 2$  de sulfate de manganèse ou de sous-nitrate de bismuth.

» Il y a une différence marquée dans la couleur de la phosphorescence, selon que la matière active est le manganèse ou le bismuth; dans le premier cas, elle est vert jaune très clair; dans le second, vert bleu bien défini. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le siliciure de molybdène* <sup>(1)</sup>.

Note de M. E. VIGOUROUX, présentée par M. Henri Moissan.

« Le molybdène, préparé au four électrique par le procédé de M. H. Moissan, s'unit directement au silicium, comme l'a démontré ce chimiste <sup>(2)</sup>. Nous avons étudié le résultat de cette combinaison.

» Du silicium cristallisé a été mélangé au produit obtenu en calcinant au rouge le molybdate d'ammoniaque, masse constituée par des proportions variables des deux oxydes  $\text{MoO}_3$  et  $\text{MoO}_2$ . On a, par exemple, fait un mélange de : silicium  $100^{\text{gr}}$ ; oxyde de molybdène  $250^{\text{gr}}$ . Le tout a été chauffé dans un creuset en charbon introduit dans un four électrique qu'actionnait un courant d'environ 1000 ampères et 50 volts. Pendant la chauffe, le molybdène naissant se combinait au silicium, la majeure partie de la scorie se volatilisait et, après refroidissement, il restait un culot d'aspect franchement métallique. Dans la plupart des essais, sa cassure laissait paraître des stries nombreuses qui indiquaient une cristallisation abondante. Pour isoler les cristaux, on plongeait le culot, fonctionnant comme anode, dans de l'acide chlorhydrique étendu, au sein duquel baignait également une lame de charbon agissant comme cathode. Un faible courant les détachait et les amenait au fond du vase. Après traitements alternés et rapides à l'eau régale et à la potasse, on reprenait successivement par l'acide fluorhydrique, par l'eau, puis on séchait à l'étuve. Ces cristaux étaient un mélange d'un siliciure de molybdène, d'un siliciure de fer et de siliciure de carbone. Au moyen du tungstate de cadmium, on enlevait le siliciure de carbone, par densité, mais il n'était pas possible de séparer le siliciure de fer. Ce n'est que par des essais multiples qu'on a pu obtenir un produit à peu près exempt de fer; il répondait à la formule  $\text{Si}^3\text{Mo}^2$ .

» Ce corps, dont la composition est analogue à celle du siliciure de

<sup>(1)</sup> Travail fait au laboratoire de Chimie industrielle de l'Université de Bordeaux.

<sup>(2)</sup> H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXX, p. 1320.

tungstène étudié précédemment (¹), jouit de ses mêmes propriétés. Ainsi le chlore le brûle avec incandescence, vers 300°, en formant du tétrachlorure de silicium et du perchlorure de molybdène noir qui se dépose dans l'appareil.

» *Analyse.* — Attaque par le chlore dans un tube de Bohême chauffé au rouge sur une grille à gaz. Les chlorures formés, traités par l'acide azotique, puis portés vers 200°, se transforment, après évaporation de ce dernier, en un mélange de silice et d'acide molybdique. En reprenant par le chlore, l'acide molybdique est entraîné à l'état d'oxychlorure jaune, la silice reste. On la pèse. Quant au composé molybdique, on le rassemble avec de l'eau chaude et l'on évapore à siccité, ce qui a pour effet de redonner de l'acide molybdique avec dégagement d'acide chlorhydrique. Il est ensuite dissous dans l'ammoniaque [le fer reste insoluble, on le dose (²)] et finalement le molybdate d'ammoniaque soluble est transformé en molybdate de plomb insoluble que l'on pèse. On est conduit à la formule précédente.

» D'autres moyens permettent la formation de ces corps; ainsi, dans le four à réverbère, en présence de l'hydrogène, le silicium se combine, soit au molybdène, soit à ses oxydes. Nous poursuivons cette étude. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le bisulfure de molybdène* (³). Note de M. MARCEL GUICHARD, présentée par M. Henri Moissan.

« Aucune des préparations indiquées jusqu'ici ne permet d'obtenir facilement des quantités un peu considérables de bisulfure de molybdène pur. Après de nombreux essais, nous avons trouvé deux préparations satisfaisantes, l'une donnant le bisulfure cristallisé, l'autre le bisulfure amorphe.

» I. *Bisulfure cristallisé.* — De Schulten (⁴) a obtenu de petites quantités de bisulfure en cristaux microscopiques en fondant du carbonate de potasse avec du soufre, et ajoutant ensuite peu à peu de l'anhydride molybdique. Partant de cette synthèse minéralogique, nous sommes arrivés à la préparation suivante :

» On fait un mélange de 150<sup>gr</sup> de carbonate de potasse, 310<sup>gr</sup> de soufre et 200<sup>gr</sup> de bioxyde de molybdène obtenu par calcination du molybdate d'ammoniaque pur. Ce

(¹) E. VIGOUROUX, *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 393.

(²) Le fer est fourni, soit par le silicium, soit par le molybdate.

(³) Travail poursuivi au laboratoire des Hautes Études de M. Moissan.

(⁴) DE SCHULTEN, *Reproduction artificielle de la molybdénite* (*Bull. de la Société minér. de France*, t. XII, p. 545; 1889).

mélange est maintenu une demi-heure à la température maxima du four à gaz Perrot. Après refroidissement, le culot, formé de polysulfure de potassium, de sulfomolybdate de potassium et de bisulfure, est repris par l'eau, qui laisse insoluble le bisulfure cristallisé. Le poids obtenu est de 80<sup>gr</sup>.

» Si l'on substitue au bioxyde de molybdène le molybdate d'ammoniaque (150<sup>gr</sup> de carbonate de potassium, 280<sup>gr</sup> de soufre et 200<sup>gr</sup> de molybdate d'ammoniaque), le rendement est moins élevé, mais le sulfure est très bien cristallisé. Nous avons ainsi obtenu des paillettes de 1<sup>mm</sup>, de forme hexagonale et de couleur gris bleu rappelant la molybdénite naturelle. L'analyse de ce bisulfure donne :

	I.	II.	Calculé.
Molybdène.....	59,96	59,85	60
Soufre.....	40,19		40

» Cette préparation donne donc du bisulfure cristallisé, mais elle n'est pas très avantageuse, parce qu'une partie du molybdène passe à l'état de sulfomolybdate alcalin.

» *Bisulfure amorphe.* — Scheele a obtenu du bisulfure par l'action du soufre sur l'anhydride molybdique à haute température. Sranberg et Struve <sup>(1)</sup>, dans leur méthode d'extraction de l'acide molybdique de la molybdénite, obtiennent du bisulfure impur par l'action, au four à vent, du soufre sur le molybdate de potasse impur; ils purifient le sulfure par l'eau, le carbonate de potassium et l'acide chlorhydrique.

» Pour obtenir facilement le bisulfure amorphe pur, nous opérons de la façon suivante : 50<sup>gr</sup> de molybdate d'ammoniaque cristallisé, pulvérisé finement, sont mélangés avec 100<sup>gr</sup> de soufre. Le mélange est tassé dans un creuset de terre n° 9 placé, avec son couvercle, dans un creuset n° 14. L'intervalle entre les deux creusets est rempli de noir de fumée. On chauffe le tout au rouge dans un four Perrot pendant une heure.

» Le sulfure ainsi produit renferme encore une très petite quantité d'oxygène, ainsi que le montre son analyse : molybdène pour 100, 60,21; soufre, 37,69; calculé 60 et 40. On le mélange de nouveau avec son poids de soufre, et on le chauffe une seconde fois dans les mêmes conditions; on obtient alors le bisulfure parfaitement pur. L'analyse donne :

	I.	II.	Calculé.
Molybdène.....	59,70	60,01	60,0
Soufre.....	40,53		40,0

» Dans cette préparation, la totalité du molybdène est transformée en sulfure gris pulvérulent.

» Si l'on remplace le molybdate d'ammoniaque par le bioxyde de molybdène, on n'arrive pas à la sulfuration complète.

» Nous avons employé, pour les analyses, la méthode de séparation suivante, applicable à tous les sulfures de molybdène :

» Le sulfure est attaqué par l'acide azotique ou par fusion avec l'azotate de potasse

---

<sup>(1)</sup> SRANBERG et STRUYE, *Sur quelques combinaisons du molybdène et sur son poids atomique* (Journ. für prakt. Chemie, t. XLIV, p. 257; 1848).



et le carbonate de soude. Après attaque, on chasse l'acide azotique par évaporation avec l'acide chlorhydrique. On précipite ensuite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum en solution chlorhydrique.

» L'acide molybdique reste en solution; on élimine ensuite l'excès de chlorure de baryum par le moins possible d'acide sulfurique, puis, après filtration, on additionne la liqueur d'acétate d'ammoniaque en excès et l'on précipite le molybdène par l'acétate de plomb à chaud. L'acétate d'ammoniaque empêche toute précipitation de chlorure ou de sulfate de plomb. La densité du bisulfure cristallisé a été trouvée égale à 4,80; celle du bisulfure amorphe est de 4,88, à 15°.

» Nous avons repris l'étude de quelques propriétés chimiques du bisulfure de molybdène.

» Le soufre sous forme de dissolution, dans le sulfhydrate ou le chlorure de soufre, n'agit pas en tube scellé.

» Le phosphore est également sans action à la température de ramollissement du verre. Von den Pfordten (1) a montré que le bisulfure chauffé fortement dans un courant d'hydrogène sec est complètement transformé en métal. Nous avons cherché si, par l'action ménagée de l'hydrogène sec, il était possible d'obtenir un sous-sulfure avant d'arriver au métal. L'hydrogène commence à agir sur le bisulfure cristallisé un peu avant le rouge. La réduction est encore très lente un peu au-dessous du point de ramollissement du verre. En trente heures, 0<sup>gr</sup>, 123 de bisulfure ont perdu, peu à peu, 25,20 pour 100 du poids primitif. Or le bisulfure, en se transformant en sesquisulfure ou en protosulfure, doit perdre 10 pour 100 de son poids dans un cas et 20 pour 100 dans l'autre; il semble donc que, à la plus basse température à laquelle la réduction par l'hydrogène commence à être sensible, cette action se poursuive peu à peu jusqu'au métal, sans s'arrêter à un sous-sulfure.

» L'action de la chaleur est intéressante. Nous avons montré en 1896 que la molybdénite naturelle, qui est du bisulfure presque pur, pouvait perdre la totalité de son soufre à la température de l'arc électrique pour donner du métal (2).

» En reprenant l'étude de cette action, sur le bisulfure pur préparé par les méthodes décrites dans cette Note, nous avons pu isoler un sulfure

(1) VON DEN PFORDTEN, *Réduction du sulfure de molybdène* (Berichte, t. XVII, p. 731; 1885).

(2) GUICHARD, *Sur la molybdénite et la préparation du molybdène* (Comptes rendus, t. CXXII, p. 1270; 1896).

intermédiaire, le sesquisulfure de molybdène cristallisé. Ce nouveau sulfure sera décrit dans une prochaine Communication. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'acide nitreux sur la leucobase*  $C^{18}H^{24}Az^2$ .

Note de M. A. TRILLAT, présentée par M. H. Moissan.

« On sait que la diméthylaniline ne donne avec l'acide nitreux qu'un dérivé en position para



et que toutes les tentatives faites pour obtenir une fixation du résidu nitreux en position ortho ou méta ont donné des résultats négatifs.

» Il était donc intéressant de se rendre compte de l'action de l'acide nitreux sur une base de la forme



dans laquelle les deux positions para des deux molécules de diméthylaniline se trouvent occupées.

» Si l'on fait agir l'acide nitreux sur une dissolution acidulée de cette base, il se produit une réaction extrêmement vive. Pour étudier convenablement l'action de l'acide nitreux, j'ai opéré de la manière suivante :

» On dissout 10<sup>gr</sup> de la leucobase dans 18<sup>gr</sup> d'acide chlorhydrique pur à 30 pour 100 additionné de 50<sup>gr</sup> d'eau. On refroidit le liquide dans un mélange de glace et de sel marin jusqu'à environ — 8° et l'on ajoute peu à peu une dissolution de 6<sup>gr</sup> de nitrite de soude dans 20<sup>cc</sup> d'eau. Il se forme bientôt un dépôt cristallin : on ne perçoit pas pendant la réaction l'odeur d'aldéhyde acétique. Après deux heures de contact, on filtre et l'on essore le précipité à la trompe : on le fait ensuite cristalliser dans la plus petite quantité possible d'alcool bouillant. On peut encore obtenir des cristaux en reprenant les eaux-mères et en les additionnant à froid d'une petite quantité de nitrite de soude.

» La combinaison résultant de l'action de l'acide nitreux sur la base se présente sous la forme de belles aiguilles jaunes pouvant atteindre plusieurs centimètres de longueur et dont le point de fusion est de 163°-164°.

Elles sont solubles à chaud dans l'acide acétique, l'acide chlorhydrique, l'alcool, et insolubles dans l'eau.

» *Analyse.* — 0<sup>gr</sup>, 1673 de substance ont donné 24<sup>cc</sup> d'azote à 11° sous la pression de 762<sup>mm</sup>, soit 17,4 pour 100. Cette quantité d'azote est théoriquement différente de celle qui est fournie par le composé



ou d'autres corps analogues.

» D'autre part, la combinaison obtenue ne donne pas d'une manière générale les réactions caractéristiques des dérivées nitrosés : le traitement avec ses dérivés phénoliques appropriés n'a fourni aucune matière colorante.

» Par contre, en réduisant le corps par l'acide chlorhydrique et le zinc en poudre j'ai obtenu les caractères analytiques des diamines. J'ai donc été amené ainsi à le comparer avec des dérivés nitrés et finalement j'ai pu l'identifier avec la paranitrodiméthylaniline :



» Ce dérivé nitré a été obtenu par Grall, Jaubert et divers auteurs qui lui ont donné comme point de fusion 162°-163° (trouvé : 163°-164°). La quantité théorique d'azote étant 16,87 pour 100 (trouvé : 17,4 pour 100).

» L'action de l'acide nitreux sur le dérivé dissymétrique ou tétraméthyl-diamidodiphényléthane a donc eu pour résultat de scinder la molécule de la combinaison :



en donnant au moins une molécule de paranitrodiméthylaniline.

» Ces résultats confirment d'ailleurs ceux qui ont été antérieurement obtenus en prenant comme point de départ la leucobase dérivée du méthane.

» La formation de dérivés nitrés par l'action de l'acide nitreux est assez rare pour mériter d'être signalée. Elle peut expliquer le rôle de l'acide nitreux dans certains cas. »

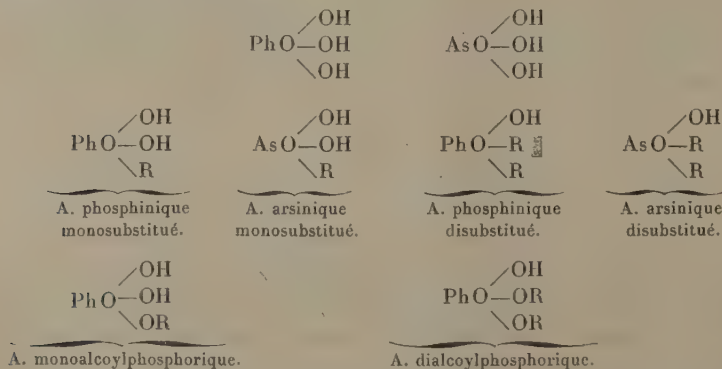


CHIMIE GÉNÉRALE. — *Chaleur de neutralisation et acidimétrie de l'acide cacodylique*. Note de M. HENRI IMBERT, présentée par M. Henri Moissan.

» Le 24 juillet 1899 j'ai eu l'honneur de faire déposer à l'Académie un pli cacheté sous le n° 6131 se rapportant à la question dont je vais parler. Ce travail a été entrepris comme suite à une étude que j'avais fait faire sur les acides alcoylphosphoriques. Je rappellerai que les acides monoalcoylphosphoriques (1) se conduisent comme monobasiques à l'hélianthine et bibasiques à la phtaléine du phénol. Il *semble* donc que des trois fonctions acides différentes, qui existent dans l'acide phosphorique, les deux fonctions, acide fort et acide faible, persistent après éthérification. Ces deux fonctions sont au reste accusées par des valeurs différentes des chaleurs de neutralisation.

» Au contraire, les acides dialcoylphosphoriques sont monobasiques à l'hélianthine et à la phtaléine, résultats encore d'accord avec les données thermochimiques.

» Il était donc intéressant de savoir comment se conduiraient les acides phosphiniques et arséniques, qui diffèrent des acides phosphorique et arsénique par la substitution de radicaux hydrocarbonés monovalents à un ou deux oxhydriles et des acides alcoylphosphoriques par un ou deux atomes d'oxygène en moins :



» C'est pour atteindre ce but que je me suis occupé de l'acide cacody-

(1) G. BELUGOU, *De quelques propriétés des acides alcoylphosphoriques*. Imprimerie du Midi, 1897.

lique, acide diméthylarsinique, que le commerce livre aujourd'hui pour les usages pharmaceutiques dans un état de très grande pureté. Cet acide doit contenir théoriquement 54,34 pour 100 d'arsenic.

» J'ai, par un dosage préalable, établi que l'échantillon que je possédais était bien pur.

» Pour cela, j'en ai pris un poids déterminé et je l'ai calciné dans une capsule en argent avec de la potasse et du nitrate de potasse. Le résidu, repris par l'eau et neutralisé par l'addition d'acide, a servi à précipiter l'acide arsénique formé à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. Celui-ci a été recueilli avec les précautions habituelles et transformé par la calcination en pyroarséniate de magnésium. Du poids de ce dernier j'ai déduit la quantité d'arsenic. J'ai pu établir ainsi que l'acide dont je disposais contenait 53,95 pour 100 d'arsenic. Si l'on effectue la calcination de l'acide en présence de potasse seulement les résultats sont un peu plus faibles, et l'on perçoit d'ailleurs pendant l'opération une odeur alliée, indices de pertes par volatilisation.

» Un poids déterminé de ce même acide cacodylique pur a été alors dissous dans l'eau. J'ai constaté que la solution était sensiblement neutre à l'hélianthine, mais acide à la phtaléine du phénol, et de la quantité de potasse nécessaire pour la neutralisation à ce dernier réactif.

» J'ai pu déduire la quantité d'arsenic que contenait pour 100 mon échantillon. J'ai ainsi trouvé 54,37 pour 100 de As, en supposant qu'une molécule de potasse cor-

responde à une molécule de  $\text{AsO} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \text{---} \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{CH}^3 \end{array}$ . Cet acide est donc bien neutre à l'hélianthine

et monobasique à la phtaléine. De plus, la solution ne précipitait ni par le nitromolybdate d'ammoniaque ni par la mixture ammoniaco-magnésienne.

» Inversement, une molécule de cacodylate, en solution, alcalin à l'hélianthine deviendra neutre à ce réactif lorsqu'on aura ajouté une molécule d'acide monobasique. Ces expériences m'ont permis d'indiquer <sup>(1)</sup>, en collaboration avec M. A. Astruc, un procédé de dosage volumétrique des cacodylates.

» J'ai déterminé ensuite les chaleurs de neutralisation de l'acide.

» Pour cela, 178<sup>gr</sup> (1 mol.) du corps ont été dissous dans 2<sup>lit</sup> d'eau. L'expérience calorimétrique a été faite avec 200<sup>cc</sup> de ce liquide auquel on a ajouté 200<sup>cc</sup> d'une solution de soude à 40<sup>gr</sup> (1 mol.) pour 2<sup>lit</sup>.

» Dans deux expériences successives les chaleurs de neutralisation ont été trouvées égales à 14<sup>cal</sup>,09 et 14<sup>cal</sup>,12.

» En faisant agir 200<sup>cc</sup> de solution de soude sur le liquide provenant des opérations précédentes, la quantité de chaleur dégagée rapportée à une molécule de sel et une molécule de base a été de 6<sup>cal</sup>,30.

» Ces données confirment la monobasicité de l'acide comme les essais

---

(<sup>1</sup>) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 6<sup>e</sup> série, t. X, p. 392.

acidimétriques. Elles sont de plus comparables à celles que M. Belugou d'une part et M. Cavalié d'autre part ont établies pour l'action de la soude sur les mono-alcoylphosphates monométalliques. Dans ce cas la chaleur de neutralisation a varié de  $14^{\text{Cal}}$ , 1 pour le monométhylphosphate monosodique à  $13^{\text{Cal}}$ , 7 pour le monoglycérophosphate monosodique, tous sels neutres à l'hélianthine, monobasiques à la phtaléine.

» L'acide cacodylique est donc un acide monobasique faible, et comme il diffère en réalité de l'acide diméthylphosphorique non seulement par la substitution de l'arsenic au phosphore, mais encore par deux atomes d'oxygène en moins, on voit que la présence ou l'absence de l'oxygène dans la molécule fait augmenter ou diminuer d'un degré l'énergie de la fonction acide, puisque les acides dialcoylphosphoriques sont des acides forts neutralisables par la même quantité de base à l'hélianthine et à la phtaléine. »

CHIMIE. — *Sur l'hydrate de bioxyde de sodium et la préparation de l'eau oxygénée.* Note de M. DE FORCRAND.

« J'ai indiqué précédemment <sup>(1)</sup> que, d'après mes expériences, et en prenant pour base les données de M. Joannis :  $\text{Na sol.} + \text{Aq.} = + 42^{\text{Cal}}$ , 40, on aurait pour la chaleur de formation des deux principaux oxydes de sodium :



soit une différence de  $27^{\text{Cal}}$ , 755 pour passer de  $\text{Na}^2\text{O}$  à  $\text{Na}^2\text{O}^2$ .

» Dans son étude du bioxyde de sodium, Vernon Harcourt <sup>(2)</sup> a signalé un hydrate cristallisé  $\text{Na}^2\text{O}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$ , qui se formerait par évaporation lente des solutions aqueuses de  $\text{Na}^2\text{O}^3$ . J'ai cru devoir reprendre l'étude de cet hydrate.

» I. L'évaporation lente de ces solutions ne donne que très peu de ces cristaux, et il doit en être ainsi. En effet, elles ne constituent pas un état stable; elles dégagent dès le début et continuellement de l'oxygène, formant une dose croissante de  $\text{NaOH}$  dissous, laquelle accélère la décomposition.

» On obtient des rendements bien meilleurs en faisant une solution

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 1519.

<sup>(2)</sup> *Chem. Soc. Quart. Journ.*, t. XV, p. 276.



concentrée de  $\text{Na}^2\text{O}^2$ . Les proportions les plus convenables sont 1 partie de  $\text{Na}^2\text{O}^2$  pour 4 parties d'eau. Partant de  $0^\circ$ , on s'arrange de manière que la température s'élève vers  $40^\circ$  (au-dessus de  $40^\circ$ , il y aurait décomposition rapide avec effervescence). La liqueur est alors parfaitement limpide. On la fait refroidir rapidement vers  $0^\circ$ . Il se forme aussitôt des cristaux très abondants. Ce sont de petites écailles nacrées, qui ont un peu l'aspect de l'acide borique. On les sépare de l'eau chargée de  $\text{NaOH}$ , par des plaques poreuses sous cloche, et, finalement, par l'action de feuilles de papier poreux, sous pression et toujours sous cloche.

» Néanmoins je n'ai pu arriver exactement à la composition



toutes les analyses que j'ai faites correspondant à des degrés d'hydratation qui varient de 8,5 à  $9\text{H}^2\text{O}$ . Il est d'ailleurs impossible de dessécher par des déshydratants sous cloche, un hydrate inférieur pouvant alors se former. Mais comme les échantillons que j'ai préparés formaient bien, par l'action de  $\text{HCl}$  dissous, la quantité d'eau oxygénée prévue par le dosage de  $\text{Na}$ , on peut conclure qu'ils étaient formés par l'hydrate  $\text{Na}^2\text{O}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$  retenant en plus de 0,5 à 1 de  $\text{H}^2\text{O}$ , soit de 4 à 7 pour 100 d'eau.

» A première vue, ces cristaux paraissent très stables; du moins j'ai pu les conserver pendant plusieurs semaines sans altération, aux températures actuelles de l'hiver. En été (au-dessus de  $+30^\circ$ ) j'ai vu un échantillon fondre dans son eau de cristallisation, avec effervescence d'oxygène.

» II. J'ai déterminé la chaleur de dissolution de cet hydrate.

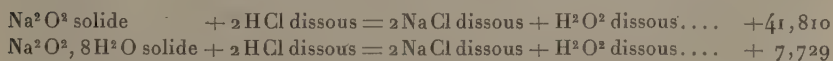
» D'abord dans l'eau, directement. On trouve  $-14^{\text{Cal}}$ , 868, vers  $+12^\circ$ , dans  $4^{\text{lit}}$ , pour une molécule de  $\text{Na}^2\text{O}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$ . (Expérience I.)

» La liqueur additionnée immédiatement de la quantité de  $\text{HCl}$  ( $36^{\text{gr}}, 5 = 2^{\text{lit}}$ ) nécessaire pour neutraliser, a donné  $+22^{\text{Cal}}$ , 792 pour  $\text{Na}^2$ . (Expérience II.)

» Enfin, j'ai dissous les cristaux dans la quantité équivalente de  $\text{HCl}$  étendu, ce qui a fourni  $+7^{\text{Cal}}$ , 729 pour  $\text{Na}^2\text{O}$ ,  $8\text{H}^2\text{O}$ . (Expérience III.)

» Voici les conséquences qui me paraissent se dégager de ces essais :

» III. Connaissant la chaleur dégagée dans les deux réactions :



on a, par différence, la chaleur de formation de l'hydrate :



ou



soit pour chaque molécule de  $\text{H}^2\text{O}$ , liquide ou solide,  $+4^{\text{Cal}},26$  ou  $+2^{\text{Cal}},83$ .

» Ces nombres sont remarquablement élevés; ils indiquent une grande stabilité de l'hydrate. Comme combinaison analogue, on peut citer  $\text{BaO}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$  qui fournirait seulement  $+18^{\text{Cal}},2$  ou  $+3^{\text{Cal}},9$  pour  $10\text{H}^2\text{O}$ , soit  $+1^{\text{Cal}},82$  ou  $+0^{\text{Cal}},39$  pour  $\text{H}^2\text{O}$ .

» La stabilité de cet hydrate fait qu'il est d'un emploi très commode pour préparer l'eau oxygénée. En dissolvant  $231^{\text{gr}}$  de cristaux de composition  $\text{Na}^2\text{O}^2 + 8,5\text{H}^2\text{O}$  dans deux molécules d'acide chlorhydrique assez concentré ( $36^{\text{gr}},5 = 200^{\text{cc}}$ ), on obtient aussitôt, et sans dégagement de gaz, de l'eau oxygénée neutre et limpide à  $19^{\text{vol}}$  ou  $20^{\text{vol}}$ .

» Avec de l'acide à  $36^{\text{gr}},5 = 100^{\text{cc}}$  on l'aurait à 30 volumes. La température s'élève très peu, à cause de la grande chaleur de formation de l'hydrate et de la chaleur de fusion des 8 molécules d'eau. Il est vrai que  $\text{NaCl}$  reste dissous, mais il est sans inconvénients dans presque tous les cas <sup>(1)</sup>.

» IV. On sait que la neutralisation du  $\text{Na}^2\text{O}$  diss. par  $2\text{HCl}$  diss. donne  $+28^{\text{Cal}},40$ . Si donc la dissolution dans l'eau de l'hydrate  $\text{Na}^2\text{O}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$  devait se formuler

$(\text{Na}^2\text{O}^2 + 8\text{H}^2\text{O}) + \text{Aq} = \text{Na}^2\text{O}$  diss.  $+ \text{H}^2\text{O}^2$  diss. (sans combinaison), l'expérience II aurait dû donner  $+27^{\text{Cal}},40$  et non pas  $+22^{\text{Cal}},792$ .

» La différence  $+4^{\text{Cal}},608$  représente donc l'action spéciale de  $\text{H}^2\text{O}^2$  diss. sur  $\text{Na}^2\text{O}$  diss., laquelle donne probablement  $\text{Na}^2\text{O}^2$  diss. et de l'eau.

» D'ailleurs la dissolution dans l'eau de  $\text{Na}^2\text{O}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$  fournit  $-14^{\text{Cal}},868$ , nombre assez voisin de la chaleur de fusion des  $8\text{H}^2\text{O}$  ( $-11^{\text{Cal}},44$ ). Il est donc vraisemblable que  $\text{Na}^2\text{O}^2$  reste dissous à l'état de bioxyde.

» On peut encore évaluer la valeur thermique de l'action de  $\text{Na}^2\text{O}$  diss. sur  $\text{H}^2\text{O}^2$  diss. de deux autres manières :

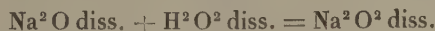
» 1° Par mesure directe, en ajoutant  $\text{H}^2\text{O}^2$  diss. à  $\text{Na}^2\text{O}$  diss.; j'ai trouvé aussi  $+4^{\text{Cal}},727$ ;

» 2° Par le raisonnement suivant :

» La dissolution de  $\text{Na}^2\text{O}^2$  anhydre dans  $2\text{HCl}$  diss. dégage  $+41^{\text{Cal}},810$ . Dans l'eau elle donnerait donc  $+41^{\text{Cal}},810 - 27^{\text{Cal}},400$ , soit  $+14^{\text{Cal}},410$ , si elle fournissait  $\text{Na}^2\text{O}$  diss. et  $\text{H}^2\text{O}^2$  diss. sans combinaison.

(1) La présence de  $\text{NaCl}$  active bien un peu la décomposition de l'eau oxygénée, mais cette action est très peu sensible. D'ailleurs, la préparation est si simple que l'on peut faire la dissolution peu de temps avant l'emploi en se servant d'une provision de cristaux qui, eux, ne s'altèrent pas aux températures ordinaires.

» D'autre part, la dissolution de  $\text{Na}^2\text{O}^2$ ,  $8\text{H}^2\text{O}$  dans l'eau fournit  $-14^{\text{Cal}},868$ . La différence avec  $+14^{\text{Cal}},410$  est de  $+29^{\text{Cal}},274$ . Cependant la chaleur dégagée par la fixation de  $8\text{H}^2\text{O}$  liq. est  $+34^{\text{Cal}},081$ . La différence entre  $+34^{\text{Cal}},081$  et  $+29^{\text{Cal}},274$  est de  $+4^{\text{Cal}},803$  qui représente encore la réaction



» On peut prendre la moyenne  $+4^{\text{Cal}},713$ .

» V. Enfin la réaction précédente peut se décomposer en deux phases :

» Décomposition de  $\text{H}^2\text{O}^2$  diss. en  $\text{H}^2\text{O}$  liq. +  $\text{O}$  gaz., ce qui dégage  $+21^{\text{Cal}},700$ , et fixation de  $\text{O}$  libre sur  $\text{Na}^2\text{O}$  diss.;

» Et puisque la somme dégage  $+4^{\text{Cal}},713$ , on a, pour cette dernière réaction,  $-16^{\text{Cal}},987$ .

» Ainsi, tandis que l'état stable est, pour les corps solides,  $\text{Na}^2\text{O}^2$ , un atome d'oxygène libre fixé sur  $\text{Na}^2\text{O}$  solide *dégageant*  $+27^{\text{Cal}},755$ , l'état stable, pour les corps dissous, est au contraire  $\text{Na}^2\text{O} + \text{O}$ , la fixation de  $\text{O}$  sur  $\text{Na}^2\text{O}$  diss. *absorbant*  $16^{\text{Cal}},987$ . »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les sesquichlorures de rhodium et d'iridium anhydres* (<sup>1</sup>). Note de M. E. LEIDIE, présentée par M. Troost.

« Les difficultés que l'on rencontre dans la préparation des sesquichlorures anhydres de rhodium  $\text{Rh}^2\text{Cl}^6$  et d'iridium  $\text{Ir}^2\text{Cl}^6$ , par l'action directe du chlore sur le métal chauffé, ont conduit à chercher pour ces préparations des méthodes indirectes. Celles que je viens exposer sont, ou nouvelles, ou réalisées dans des conditions d'exactitude que n'offraient pas les anciennes.

» I. *Sesquichlorure de rhodium*  $\text{Rh}^2\text{Cl}^6$ . — Les sesquichlorures doubles hydratés  $\text{Rh}^2\text{Cl}^6, 6\text{NaCl}, 18\text{H}^2\text{O}$  et  $\text{Rh}^2\text{Cl}^6, 6\text{KCl}, 3\text{H}^2\text{O}$ , chauffés progressivement dans un courant de gaz acide chlorhydrique sec, perdent leur eau de cristallisation sans formation de sesquioxyde, et se transforment lentement à  $360^\circ$ , rapidement à  $440^\circ$ , en chlorure alcalin qu'on peut enlever par des lavages à l'eau, et en sesquichlorure anhydre et insoluble  $\text{Rh}^2\text{Cl}^6$ ; le chlorure  $\text{Rh}^2\text{Cl}^6, 6\text{AzH}^4\text{Cl}, 3\text{H}^2\text{O}$  donne lieu à des réactions secondaires dues sans doute à la formation de bases purpuréorhodiques et ne peut être employé.

(<sup>1</sup>) Travail effectué au Laboratoire de Chimie de l'École Normale supérieure.



» La préparation du chlorure  $\text{Rh}^2\text{Cl}^6$  est pratiquement plus facile à réaliser si l'on chauffe à  $440^\circ$  dans un courant de chlore pur et sec l'un des trois chlorures doubles de potassium, de sodium ou d'ammonium que l'on a préalablement desséchés à  $100^\circ$ - $105^\circ$ ; on les laisse refroidir dans un courant de chlore que l'on chasse ensuite par de l'anhydride carbonique sec.

» Dans le cas des deux premiers, on sépare par des lavages à l'eau le chlorure alcalin, et le résidu séché à  $105^\circ$ - $110^\circ$  représente le sesquichlorure  $\text{Rh}^2\text{Cl}^6$ . Mais, comme il y a toujours lieu de craindre que ce corps, qui est très poreux, ne retienne des traces de chlorure alcalin, il est toujours préférable d'avoir recours à la décomposition du sesquichlorure double  $\text{Rh}^2\text{Cl}^6, 6\text{AzH}^4\text{Cl}$  qui donne directement le sesquichlorure  $\text{Rh}^2\text{Cl}^6$ .

» Ces procédés nécessitent la préparation préalable des sels cristallisés; car, si un excès de chlorure d'ammonium ne peut que rendre l'opération plus longue, un excès de  $\text{KCl}$  ou de  $\text{NaCl}$  peut, suivant les proportions, entraver ou empêcher complètement cette dissociation de la molécule double. On sait, en effet, que la préparation du sel double  $\text{Rh}^2\text{Cl}^6, 6\text{NaCl}$  s'effectue en faisant réagir  $\text{Cl}$  au rouge sombre sur un mélange de  $\text{Rh}$  et de  $\text{NaCl}$  employé en excès. On peut même, en chauffant jusqu'au point de fusion de  $\text{NaCl}$ , le sesquichlorure  $\text{Rh}^2\text{Cl}^6$  avec cinq à six fois son poids de  $\text{NaCl}$  (40 molécules environ) obtenir la transformation complète de  $\text{Rh}^2\text{Cl}^6$  insoluble dans l'eau en la combinaison  $\text{Rh}^2\text{Cl}^6, 6\text{NaCl}$  soluble dans ce liquide.

» Le procédé suivant, au contraire, permet d'employer non seulement le chlorure double isolé par des cristallisations, mais encore le produit brut de l'attaque de  $\text{Rh}$  par le chlore en présence d'un excès de  $\text{NaCl}$ .

» L'un ou l'autre de ces produits est dissous dans deux fois son poids d'eau; la solution (filtrée dans le second cas pour éliminer  $\text{Rh}$  inattaqué) est additionnée de son volume d'acide chlorhydrique (solution des laboratoires) et abandonnée pendant vingt-quatre heures environ dans un endroit frais. On sépare les cristaux de  $\text{NaCl}$  qui se sont déposés et, dans le liquide refroidi à  $0^\circ$ , on fait passer jusqu'à refus un courant de gaz  $\text{HCl}$ . Ce liquide, enfermé dans un vase bien bouché, est maintenu pendant cinq à six jours dans une enceinte voisine de  $0^\circ$  et, quand tout le chlorure de sodium est déposé, on décante et l'on évapore doucement jusqu'à consistance sirupeuse. La liqueur est alors exposée dans le vide au-dessus de fragments de potasse jusqu'à ce que le produit de l'évaporation puisse être détaché du vase qui le renferme. Cette matière, qui représente un sesquichlorure hydraté, est chauffée progressivement dans un courant de gaz  $\text{HCl}$  sec. Vers  $90^\circ$ - $95^\circ$ , elle conserve encore de 4 à 5  $\text{H}^2\text{O}$  et environ 2  $\text{HCl}$ , puis elle perd progressivement  $\text{H}^2\text{O}$  et  $\text{HCl}$  simultanément; à  $175^\circ$ - $180^\circ$ , elle est complètement déshydratée, mais elle se dissout encore dans l'acide chlorhydrique à l'ébullition; enfin, à partir de  $360^\circ$ , elle devient complètement insoluble dans l'eau. La transformation du sesquichlorure hydraté en sesquichlorure anhydre  $\text{Rh}^2\text{Cl}^6$  insoluble est beaucoup plus facile et plus rapide à réaliser si l'on chauffe dans un courant de chlore à  $440^\circ$  le chlorure hydraté dont on a chassé tout  $\text{HCl}$  et tout  $\text{H}^2\text{O}$ .

par un courant à gaz HCl à 175°-180°; on laisse refroidir le résidu dans le chlore qu'on chasse ensuite par un courant de CO<sup>2</sup> sec. Je rappellerai que Berzélius opérait cette transformation en chauffant le sesquichlorure hydraté à l'air; or, dans ces conditions, on obtient de grandes quantités de sesquioxide.

» Le sesquichlorure Rh<sup>2</sup>Cl<sup>6</sup> ainsi obtenu est brun noirâtre, sa poudre est brun foncé. Il est insoluble dans l'eau et dans les acides; il est décomposé par une solution concentrée et froide de potasse, et se comporte alors comme la dissolution de Rh<sup>2</sup>O<sup>3</sup> dans les alcalis. Il est soluble à chaud dans les tartrates alcalins de K ou de Na à réaction fortement alcaline, et dans les solutions concentrées de cyanure de potassium, ainsi que dans les oxalates alcalins de K ou de Na à réaction très faiblement alcaline : de ces deux dernières réactions, l'une donne les oxalates doubles que j'ai autrefois décrits, l'autre donne des cyanures doubles complexes.

» II. *Sesquichlorure d'iridium* : Ir<sup>2</sup>Cl<sup>6</sup>. — Les sesquichlorures doubles hydratés Ir<sup>2</sup>Cl<sup>6</sup>, 6KCl, 6H<sup>2</sup>O et Ir<sup>2</sup>Cl<sup>6</sup>, 6NaCl, 20H<sup>2</sup>O, sont beaucoup plus stables que les composés correspondants du rhodium. Chauffés dans le gaz HCl à 440°, ils ne donnent qu'une faible proportion de sesquichlorure Ir<sup>2</sup>Cl<sup>6</sup> insoluble; il faudrait atteindre le rouge naissant pour dissocier la combinaison, et alors il y aurait lieu de craindre une décomposition partielle. Chauffés, après dessiccation, dans un courant de chlore à 360° comme à 440°, ils se transforment en tétrachlorures doubles solubles dans l'eau. Quant au sesquichlorure double Ir<sup>2</sup>Cl<sup>6</sup>, 6AzH<sup>4</sup>Cl, 3H<sup>2</sup>O chauffé dans HCl, de même que le sel correspondant de rhodium et pour des raisons analogues, il donne lieu à des réactions secondaires complexes.

» Pour obtenir le sesquichlorure Ir<sup>2</sup>Cl<sup>6</sup>, on pourrait chauffer dans le chlore à 440° le sel double Ir<sup>2</sup>Cl<sup>6</sup>, 6AzH<sup>4</sup>Cl desséché.

» Mais comme ce sel est lui-même obtenu à l'aide du tétrachlorure double IrCl<sup>4</sup>, 2AzH<sup>4</sup>Cl, lequel est anhydre, on emploiera directement celui-ci. Ce tétrachlorure double est chauffé à 440° dans un courant de chlore sec; il se décompose en chlore et en produits de destruction du chlorure d'ammonium, et laisse comme résidu le sesquichlorure anhydre Ir<sup>2</sup>Cl<sup>6</sup>; on laisse refroidir ce résidu dans le chlore qu'on chasse ensuite par un courant de gaz CO<sup>2</sup> sec.

» Le sesquichlorure Ir<sup>2</sup>Cl<sup>6</sup> ainsi obtenu est une matière vert noirâtre, dont la poudre est brun olive; il est insoluble dans l'eau, dans les acides et dans les alcalis. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Oxydation biochimique du propylglycol*. Note de M. **ANDRÉ RLING** <sup>(1)</sup>, présentée par M. Troost.

« Dans une Communication antérieure <sup>(2)</sup>, j'ai montré que, sous l'influence de la bactérie du sorbose, le propylglycol (propane diol 1,2) s'oxydait avec formation d'un corps réducteur donnant, avec l'acétate de phénylhydrazine, l'osazone du méthylglyoxal.

» Depuis lors, j'ai recherché quelle était exactement la nature du produit de fermentation, et je me suis assuré que c'était l'acétal



» Pour cela, dans les produits résultant de la distillation du liquide fermenté, j'ai titré, avec la liqueur de Fehling, la quantité de corps réducteur qui y était contenue (en supposant que c'était de l'acétal), puis j'y ai ajouté du chlorhydrate d'hydroxylamine et du bicarbonate de soude en quantités nécessaires pour former l'oxime qui a été isolée et caractérisée par son point de fusion et la détermination de sa teneur en azote.

» La séparation de l'acétal, contenu en dissolution à 2,5 pour 100 dans le mélange d'eau et de propylglycol non touché, est pratiquement impossible à réaliser par suite de la facilité avec laquelle ce corps est entraîné avec la vapeur d'eau et à cause de son extrême solubilité dans ce liquide et dans les solutions salines saturées; aussi, n'ai-je pu l'extraire, même en me conformant aux prescriptions données par J. Perkin pour retirer ce corps des solutions beaucoup plus concentrées qu'il obtient par saponification de ses éthers <sup>(3)</sup>.

» J'avais espéré pouvoir effectuer cette séparation à l'aide du réactif de Denigès, mais, tout en prenant des précautions pour modérer l'action de l'acétal sur le sulfate mercurique, celle-ci dépasse le terme désiré et il se précipite des sulfates basiques et mercureux mélangés seulement à une

<sup>(1)</sup> Travail commencé au Laboratoire d'Enseignement et de Recherches chimiques de la Sorbonne, terminé à l'École de Physique et Chimie industrielles, laboratoire de M. Hanriot.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 244.

<sup>(3)</sup> J. PERKIN, *Proceedings of the chemical Society*, t. DXCVII, p. 790; 1891.

faible proportion d'une matière organique : dans cette réaction la majeure partie de l'acétal est donc détruite (semblable fait, du reste, se produit avec l'acétone monochlorée, mais dans ce cas la proportion de corps organique formée semble plus grande qu'avec l'acétal). Actuellement, m'adressant à d'autres combinaisons des cétones, je cherche si l'une d'elles ne se prêterait pas à la séparation de l'acétal et à sa régénération ultérieure.

» Quel que soit le temps qu'on laisse agir la bactérie du sorbose sur le propylglycol, on n'arrive jamais à transformer plus de la moitié environ du produit mis en réaction; cette évaluation n'est, bien entendu, qu'approximative, car elle résulte d'un titrage par la liqueur de Fehling, lequel ne donne que des résultats *approchés* lorsqu'on se place dans les conditions de dilution indiquées par Perkin et qui, *a fortiori*, ne fournira que des renseignements incertains dans le cas de concentrations quelconques.

» Néanmoins l'existence de cette limite de transformation, peu variable d'une expérience à l'autre, pouvait être due : soit à l'action paralysante de l'acétal sur la bactérie, soit à la préférence élective de cette bactérie pour l'un des isomères optiques dont le propylglycol inactif représente le racémique inactif, soit enfin à ces deux causes réunies. Dans deux des cas énoncés ci-dessus, le résultat de la fermentation devait être l'apparition du pouvoir rotatoire dans les résidus. C'est, en effet, ce qui s'est produit : on a extrait le propylglycol du liquide fermenté à l'aide du carbonate de potasse et de l'alcool et l'on a fractionné le produit sous pression réduite (200<sup>mm</sup>) pour éviter toute décomposition, car, distillé à l'air libre, le propylglycol prend une odeur âcre et une couleur jaunâtre. On a obtenu de la sorte du propylglycol optiquement actif constitué par un mélange de propylglycol dextrogyre et du racémique.

» Voici, pour des fermentations abandonnées pendant des temps variables (vingt-cinq jours à deux mois et demi) à la température 25°-30°, quelles ont été les valeurs du pouvoir rotatoire :

$[\alpha]_D$  rapporté à 1<sup>dec</sup> d'épaisseur de liquide. . . . . +2°,75 +3°,30 +3°,10

» M. Le Bel<sup>(1)</sup>, qui, le premier, a démontré la possibilité de séparer les isomères actifs dont le propylglycol est un mélange, y était parvenu à l'aide de ferments et moisissures variés; il n'avait, en général, obtenu que des mélanges pauvres en l'un des isomères libres; le plus souvent,

---

(1) LE BEL, *B. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> Série, t. IX, p. 678, et *Comptes rendus*, t. XCII, p. 530.



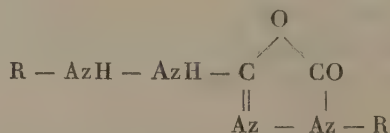
c'était l'isomère gauche qui était respecté par le ferment. Voici les résultats qu'il a publiés à ce sujet :

	Valeurs de $[\alpha]_D$ rapportées à 1 <sup>dm</sup> d'épaisseur de liquide.
Ferment : Bactérie du fromage.....	—0,58'
Bacterium termo.....	—1,97
Bactérie non spécifiée.....	+0,20

» On voit donc que la bactérie du sorbose présente, au point de vue du rendement, une supériorité sur les autres ferments et moisissures qui doublent le propylglycol racémique. Quoi qu'il en soit, cette valeur maxima  $[\alpha]_D = +13^{\circ},30$  doit encore différer sensiblement de la valeur vraie du pouvoir rotatoire de l'isomère droit. Quelle est la proportion relative des isomères optiques contenus dans les mélanges obtenus? Pourrait-on, à l'aide de la bactérie, obtenir des mélanges encore plus riches en isomère dextrogyre? C'est ce que je compte rechercher. Néanmoins ce qui, dès maintenant, paraît résulter de cette expérience, c'est que, si le rendement ne dépasse pas 50 pour 100, cela est dû à la fois à une préférence de la bactérie pour l'isomère gauche, et non à une inactivité complète vis-à-vis de ce dernier, et aussi à ce que l'acétal qu'elle produit gêne son procès physiologique. »

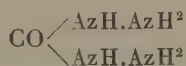
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation des carbazides. Action des hydrazines sur les carbonates phénoliques.* Note de MM. **P. CAZENEUVE** et **MOREAU**, présentée par M. Armand Gautier.

« Il semble théoriquement que les carbo-dérivés des hydrazines puissent se préparer avec facilité, comme les corps de constitution similaire, à l'aide de l'oxychlorure de carbone réagissant sur les bases hydraziniques. L'expérience montre que cette réaction trop énergique aboutit à la formation de composés divers, dont l'un de forme cyclique de la formule



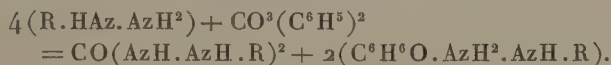
lorsqu'on fait intervenir une hydrazine primaire.

» On a été plus heureux en faisant réagir telle hydrazine sur l'éther carbonique éthylique, ou encore sur l'urée ou l'uréthane. La préparation indiquée par Curtius et Heidenreich <sup>(1)</sup> de la carbazide



par action de l'hydrate d'hydrazine sur l'éther carbonique à 100° en est un exemple. La carbazide de la phénylhydrazine se prépare avec de bons rendements, comme nous l'avons vérifié, par action de cette base sur l'urée et l'uréthane <sup>(2)</sup>.

» Nous avons reconnu que l'action des bases hydraziniques sur les carbonates phénoliques était encore un mode général de préparation des carbazides donnant d'excellents résultats. Il suffit de régler la température d'action suivant les hydrazines intervenant ou la nature de l'éther carbonique employé. Elles se forment suivant l'équation :



» L'emploi du carbonate de diphenyle donne ainsi avec la phénylhydrazide la carbohydrazide avec un rendement de 70 pour 100.

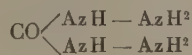
» *a. Action de l'hydrazine sur le carbonate diphenylique.* — La solution aqueuse d'hydrazine réagit instantanément avec élévation de température sur le carbonate diphenylique.

» 25<sup>gr</sup> d'hydrazine en solution dans 25<sup>gr</sup> d'eau ont été versés sur 25<sup>gr</sup> carbonate diphenylique. Le mélange s'échauffe, le carbonate se dissout. Par refroidissement, on obtient une magnifique cristallisation en paillettes de phénate d'hydrazine, qui fond à 63°-64° et correspond à l'analyse à une combinaison de 4 molécules de phénol pour 1 molécule d'hydrazine.



Azote trouvé : 6,94 pour 100. Théorie : 6,86 pour 100.

» Du liquide isolé du phénate, évaporé dans le vide et repris par l'alcool absolu, on retire la carbazide

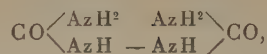


découverte par Curtius et Heidenreich, et fondant à 152°-153°.

<sup>(1)</sup> *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 55.

<sup>(2)</sup> S. SKINNER et P. RICHEMANN (*D. chem. G.*, t. XX, p. 3372).

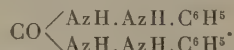
» Sans doute se forme-t-il le corps



sorte de biuret également signalé par ces chimistes dans l'action de l'hydrazine sur le carbonate d'éthyle. Nous n'avons pas opéré avec des quantités suffisantes de matière pour l'isoler.

» *b. Action de la phénylhydrazine sur le carbonate diphenylique.* — On chauffe à 160°-170° pendant une heure 1 molécule de carbonate diphenylique, soit 25<sup>gr</sup>, au sein de 4 molécules de phénylhydrazine, soit 50<sup>gr</sup> environ.

» Il se dégage des traces de CO<sup>2</sup>. Le liquide jaunit à peine. Par refroidissement, on obtient une masse cristallisée blanc jaunâtre, qu'on reprend à chaud par 200<sup>gr</sup> d'alcool à 60°, fortement acidifié par l'acide chlorhydrique pour enlever l'excès de phénylhydrazine. L'alcool coloré en jaune enlève le phénol formé et le chlorhydrate de phénylhydrazine. Deux nouvelles cristallisations dans l'alcool à 60° donnent le produit correspondant à l'analyse à



Azote trouvé.. 23,38 pour 100      Théorie..... 23,14 pour 100

» Le corps obtenu fond à 169°-170°.

» Le point de fusion 151° donné par Skinner et Richemann ne nous paraît pas exact; à 151° le corps prend une teinte rose sans fondre; il semble subir un commencement d'altération.

» Nous avons également préparé cette carbazide par action de la phénylhydrazine sur le carbonate de gaïacol. Les rendements sont bons, quoique un peu moins élevés.

» *c. Action de la méthylphénylhydrazine sur le carbonate diphenylique.* — Il s'agit de la méthylphénylhydrazine dissymétrique. Nous avons, en effet, reconnu que les hydrazines secondaires symétriques n'ont plus d'action sur les carbonates phénoliques, leur basicité ayant disparu. C'est le cas de l'hydrazobenzol qui ne réagit pas.

» 50<sup>gr</sup> méthylphénylhydrazine et 25<sup>gr</sup> carbonate de diphenyle sont chauffés une heure à 160°-170°. On agite la masse avec de l'eau acidifiée par HCl pour enlever l'excès de base et une partie du phénol. Deux cristallisations dans l'alcool à 60° donnent un produit pur en cristaux blancs, ne se colorant pas à l'air, et donnant à l'analyse Az pour 100 = 20,55.

» La formule  $\text{CO} \begin{array}{c} \text{AzH} \cdot \text{AzCH}^3 \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{AzH} \cdot \text{AzCH}^3 \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$  exige 20,74 pour 100.

» Ce corps nouveau fond à 149°-150°. Il ne distille pas sans décomposi-

tion. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à 60° bouillant, soluble dans l'alcool fort, l'éther, le chloroforme, la benzine et la nitrobenzine.

» Cette carbazide de la méthylphénylhydrazine colore en bleu intense les sels de cuivre par formation d'une combinaison sans doute.

» *d. Action de la naphtylhydrazine  $\beta$  sur le carbonate diphénylique.* — En faisant réagir 4 molécules de naphtylhydrazine  $\beta$  sur le carbonate diphénylique à 150° pendant une demi-heure, soit 28<sup>gr</sup> de base sur 8<sup>gr</sup> de carbonate, on obtient en petite quantité un corps cristallisé, par cristallisation dans l'alcool à 60° d'abord acidulé par HCl, ensuite pur.

» Ce corps correspond à  $\text{CO} \begin{matrix} \text{Az H. Az H. C}^{10}\text{H}^7\beta \\ \text{Az H. Az H. C}^{10}\text{H}^7\beta \end{matrix}$

Azote trouvé.... 16,20 pour 100. Théorie..... 16,37 pour 100.

» Ce corps est soluble dans l'alcool fort et l'éther.

» Si l'on fait réagir 2 molécules de naphtylhydrazine  $\beta$  sur 1 molécule de carbonate diphénylique, soit 14<sup>gr</sup> de base sur 8<sup>gr</sup> de carbonate, en chauffant trois heures à la température du bain-marie, on obtient une uréthane hydrazinique. Comme précédemment, on traite la masse par l'eau acidulée avec HCl et l'on fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool à 80°, en traitant par le noir animal. On recueille des paillettes légèrement jaunâtres, correspondant à la formule  $\text{CO} \begin{matrix} \text{Az H. Az H. C}^{10}\text{H}^7 \\ \text{O C}^6\text{H}^5 \end{matrix}$ .

» L'analyse a donné :

Trouvé : Az = 10,01 pour 100. La théorie exige : 9,93 pour 100.  
 Trouvé : C = 73,59; H = 4,77. Calculé : C = 73,38; H = 5,05.

» Ce corps ne fond pas sans décomposition.

» Sans doute, le traitement des carbonates phénoliques par les hydrazines en proportion calculée permettrait d'obtenir des uréthanes aromatiques analogues à celle que nous signalons pour la naphtylhydrazine  $\beta$ .

» Ces recherches seront poursuivies. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Combinaisons du chlorure de lithium avec l'éthylamine.*

Note de M. J. BONNEFOI.

« Pur et anhydre, le chlorure de lithium forme avec l'éthylamine trois composés solides. Ces corps se produisent plus rapidement, si l'on prend soin de faire absorber d'abord par le chlorure du gaz ammoniac, que l'on chasse ensuite par un courant d'azote sec.



» I.  $\text{Li Cl} + \text{C}^2\text{H}^7\text{Az}$ . — Ce composé se forme lorsqu'on fait passer le gaz éthylamine sur le chlorure de lithium au-dessus de  $+70^\circ$ , ou bien en décomposant à cette température les combinaisons suivantes. C'est une masse blanche, poreuse, semblable aux corps obtenus avec le gaz ammoniac ou la méthylamine, et précédemment décrits <sup>(1)</sup>.

» Sa chaleur de dissolution dans l'eau (6<sup>lit</sup>) est de  $+7^{\text{Cal}}, 503$ .

» Connaissant la chaleur de dissolution de  $\text{C}^2\text{H}^7\text{Az} (+12^{\text{Cal}}, 91)^{(2)}$ , on en déduit :

$$\text{Li Cl sol.} + \text{C}^2\text{H}^7\text{Az gaz} = \text{Li Cl, C}^2\text{H}^7\text{Az sol.} \dots\dots + 13^{\text{Cal}}, 834$$

» Ce nombre est le même que celui que fournit  $\text{Li Cl} + \text{CH}^3\text{Az} (+13^{\text{Cal}}, 820)$ , et plus élevé, de deux calories, que celui donné pour  $\text{Li Cl} + \text{AzH}^3 (+11^{\text{Cal}}, 842)$ .

» Les tensions de dissociation du composé  $\text{Li Cl, C}^2\text{H}^7\text{Az}$  ont été déterminées seulement à deux températures :

$+89^\circ, 3$ .....	$75^{\text{mm}}$
$+91^\circ, 7$ .....	$858^{\text{mm}}$

ce qui donne, en appliquant la formule de Clapeyron,

$$+13^{\text{Cal}}, 717,$$

résultat qui concorde sensiblement avec la donnée calorimétrique directe.

» On peut dès lors calculer toute la courbe.

» II.  $\text{Li Cl} + 2\text{C}^2\text{H}^7\text{Az}$ . — Ce composé se produit entre  $+58^\circ$  et  $+70^\circ$ , soit directement, soit en laissant la combinaison suivante se détruire. Il est blanc et poreux comme le précédent :

$$\text{Chaleur de dissolution (8<sup>lit</sup>)} \dots\dots\dots + 9^{\text{Cal}}, 43$$

d'où l'on déduit

$$\text{Li Cl sol.} + 2\text{C}^2\text{H}^7\text{Az gaz} = \text{Li Cl, 2 C}^2\text{H}^7\text{Az sol.} \dots\dots\dots + 24^{\text{Cal}}, 817$$

et

$$(\text{Li Cl} + \text{C}^2\text{H}^7\text{Az}) \text{ sol.} + \text{C}^2\text{H}^7\text{Az gaz} = \text{Li Cl, 2 C}^2\text{H}^7\text{Az} \dots\dots + 10^{\text{Cal}}, 983$$

» C'est un nombre inférieur à la fois à celui que donne  $\text{Li Cl, CH}^3\text{Az}$  fixant  $\text{CH}^3\text{Az} (+12^{\text{Cal}}, 06)$  et même à celui fourni par  $\text{Li Cl, AzH}^3$  fixant  $\text{AzH}^3 (+11^{\text{Cal}}, 517)$ . Cependant les trois résultats sont très voisins.

» Les tensions de dissociation de  $\text{Li Cl, 2 C}^2\text{H}^7\text{Az}$  sont

A $+69^\circ, 4$ .....	$743^{\text{mm}}$
A $+72^\circ$ .....	$840^{\text{mm}}$

ce qui donnerait, en appliquant la formule de Clapeyron,

$$+11^{\text{Cal}}, 09$$

pour la fixation de la seconde molécule de  $\text{C}^2\text{H}^7\text{Az}$ .

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 771, et t. CXXVII, p. 367 et 517.

<sup>(2)</sup> M. BERTHELOT, *Thermochimie*, t. II, p. 368.

» III.  $\text{LiCl} + 3\text{C}^2\text{H}^7\text{Az}$ . — Ce composé se produit au-dessous de  $+58^\circ$ . Il est saturé, et je n'ai pu obtenir de combinaison à  $4\text{C}^2\text{H}^7\text{Az}$ , même en employant l'éthylamine liquide. Il est blanc, poreux, plus volumineux que les deux précédents.

Chaleur de dissolution ( $10^{\text{lit}}$ ).....  $+11^{\text{Cal}},77$

d'où l'on déduit

$\text{LiCl sol.} + 3\text{C}^2\text{H}^7\text{Az gaz.} = \text{LiCl}, 3\text{C}^2\text{H}^7\text{Az sol.} \dots\dots\dots +35^{\text{Cal}},387$

et

$(\text{LiCl} + \text{C}^2\text{H}^7\text{Az}) \text{ sol.} + \text{C}^2\text{H}^7\text{Az gaz.} = \text{LiCl}, 3\text{C}^2\text{H}^7\text{Az sol.} \dots\dots +10^{\text{Cal}},57$

nombre inférieur aux deux résultats correspondants obtenus antérieurement :

$(\text{LiCl}, 2\text{CH}^5\text{Az}) + \text{CH}^5\text{Az} \dots\dots\dots +10^{\text{Cal}},81$

et

$(\text{LiCl}, 2\text{AzH}^3) + \text{AzH}^3 \dots\dots\dots +11^{\text{Cal}},097$

mais encore très voisin.

» Les tensions de dissociation de  $\text{LiCl}^3, 3\text{C}^2\text{H}^7\text{Az}$  sont

A  $+57^\circ \dots\dots\dots 696^{\text{mm}}$

A  $+61^\circ \dots\dots\dots 843^{\text{mm}}$

ce qui donne, en appliquant la formule de Clapeyron,

$$+10^{\text{Cal}},503$$

pour la fixation de la troisième molécule de  $\text{C}^2\text{H}^7\text{Az gaz.}$ , résultat qui concorde avec la donnée directe  $+10,57$ .

» IV. *En résumé*, l'addition de 3 molécules de  $\text{AzH}^3$ , de  $\text{CH}^5\text{Az}$  ou de  $\text{C}^2\text{H}^7\text{Az}$  à 1 molécule de  $\text{LiCl sol.}$  dégage des quantités de chaleur très voisines :  $+34,456$ ,  $+36,690$  et  $+35,387$ . La faible différence constatée tient surtout à la fixation de la première molécule. Enfin l'ammoniac seul donne un composé à 4 molécules.

» Dans tous les cas, la formule de Clapeyron donne des résultats qui concordent parfaitement avec les données calorimétriques directes. »

THERMOCHIMIE. — *Sur la narcéine* (1). Note de M. ÉMILE LEROY.

« L'échantillon de narcéine utilisé a fourni à l'analyse les nombres suivants : C  $57,37$ ; H  $6,60$ ; Az  $2,98$ ; perte à  $100^\circ$  :  $7,40$ , ce qui correspond à la formule  $\text{C}^{23}\text{H}^{27}\text{AzO}^8\text{2H}^2\text{O}$ , qui exige : C  $57,38$ ; H  $6,44$ ; Az  $2,91$ ; eau

(1) Laboratoire du Collège de France.

d'hydratation 7,48. L'existence d'un hydrate de narcéine à  $2\text{H}^2\text{O}$  n'a pas encore été signalée. Ce corps, dissous dans l'eau bouillante, donne par refroidissement des cristaux qui renferment  $3\text{H}^2\text{O}$ ; c'est l'hydrate anciennement connu. Il ne m'a d'ailleurs pas été possible, en faisant varier les conditions de cristallisation, de reproduire l'hydrate à  $2\text{H}^2\text{O}$ .

» *Chaleur d'hydratation.* — Elle a été déterminée en mesurant les chaleurs de dissolution de la narcéine anhydre et de ses hydrates, dans la potasse étendue. On a dissous 1 molécule de narcéine dans 2 molécules de potasse (1 molécule KOH dans 25<sup>lit</sup>). Le dégagement de chaleur a été vers 14° :

Pour	Né. $3\text{H}^2\text{O}$	dissous dans 2 KOH.....	+ 2,8 <sup>Cal</sup>
»	Né. $2\text{H}^2\text{O}$	» .....	+ 5,8
»	Né anhydre (déshydraté à 100°).....		+ 12,0

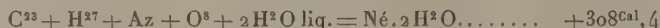
» On déduit de là :

	Eau liquide.	Eau solide.
Né + $2\text{H}^2\text{O}$ .....	+ 6 <sup>Cal</sup> , ou 3 <sup>Cal</sup> ,1 × 2	+ 3 <sup>Cal</sup> ,1 ou + 1 <sup>Cal</sup> ,55 × 2
Né. $2\text{H}^2\text{O}$ + $\text{H}^2\text{O}$ .....	+ 3 <sup>Cal</sup> ,0	+ 1 <sup>Cal</sup> ,45

» L'addition de la troisième molécule d'eau dégage presque autant de chaleur que chacune des deux premières.

» *Chaleur de combustion.* — La narcéine anhydre étant très hygrométrique, on a brûlé dans la bombe calorimétrique l'hydrate à  $2\text{H}^2\text{O}$ . Il a été nécessaire d'employer une petite quantité de camphre pour faciliter la combustion. On a trouvé, à la température de 15°, pour 1<sup>er</sup> de substance : 5820°,9; 5823°,8; 5824°,9; moyenne 5823°,2; d'où, pour 1<sup>mol</sup> = 481, 2790°,9 à volume constant et 2792°,2 à pression constante.

» *Chaleur de formation.* — On en déduit, pour la chaleur de formation de la narcéine hydratée,



et pour la formation du corps anhydre,



» *Chlorhydrate de narcéine.* — La narcéine ne se dissout pas dans la quantité équivalente d'acide chlorhydrique étendu; il faut employer un excès d'acide pour que la dissolution soit complète. On a trouvé que la dissolution de 1 molécule de Né.  $2\text{H}^2\text{O}$  dans 5 molécules d'acide (1<sup>mol</sup> HCl dans 10<sup>lit</sup>) absorbe —4<sup>Cal</sup>,62. En tenant compte de la chaleur d'hydratation, on aurait pour la base anhydre +1<sup>Cal</sup>,58.

» Le chlorhydrate cristallisé a été obtenu en dissolvant la narcéine dans HCl étendu et en ajoutant un grand excès d'acide; il se sépare peu à peu des cristaux brillants ayant pour formule  $\text{C}^{23}\text{H}^{27}\text{AzO}^8\text{HCl. } 3\text{H}^2\text{O}$  (HCl trouvé : 6,77, calculé : 6,81;  $\text{H}^2\text{O}$  trouvé : 10,01, calculé : 10,08). Ce sel se déshydrate sans altération à 120°. Il ne se dissout pas complètement dans l'eau pure, mais se dissout facilement dans l'eau

acidulée par HCl. Cela permet de réaliser, par dissolution du sel dans l'eau acidulée, l'état final obtenu dans les expériences de neutralisation. On a trouvé pour chaleur de dissolution du sel hydraté, vers 15°,  $-9^{\text{Cal}}, 30$ , et pour le sel anhydre  $-2^{\text{Cal}}, 54$ .

» On en déduit d'abord la chaleur d'hydratation :



puis la chaleur de formation du chlorhydrate solide :



» *Sel de potassium.* — On a donné plus haut la chaleur de dissolution de 1 molécule de narcéine dans 2 molécules de KOH. Si, à la liqueur ainsi obtenue, l'on ajoute 1 molécule de HCl, le dégagement de chaleur est de  $13^{\text{Cal}}, 4$  vers 14°, température à laquelle la chaleur de neutralisation de KOH par HCl est  $13^{\text{Cal}}, 9$ ; on en déduit que le deuxième équivalent de potasse ajouté a dégagé  $0^{\text{Cal}}, 5$  et par conséquent,



Le sel de potassium solide a été préparé d'après les indications de Freund (*Annales de Liebig*, t. CCLXXVII, p. 35). Ce sel retient 1 molécule d'alcool de cristallisation, qu'il perd facilement dans le vide sur l'acide sulfurique. Il a alors pour formule  $\text{C}^{23}\text{H}^{26}\text{AzO}^8\text{K}$  (K trouvé : 7,89; calculé : 8,05); cette substance très hygrométrique se dissout facilement dans l'eau, en dégageant par molécule  $+ 8^{\text{Cal}}, 85$ .

» On calcule alors facilement la chaleur de formation du sel solide



» Il résulte de cette étude que la narcéine est une base très faible; de tous les alcaloïdes de l'opium, c'est celui dont la fonction basique a la moindre intensité. La chaleur de formation de son chlorhydrate,  $21^{\text{Cal}}, 52$ , est voisine (un peu moindre cependant) de celle du chlorhydrate de narcotine,  $21^{\text{Cal}}, 72$ ; et comme cette base, la narcéine est sans action sur le tournesol. L'étude thermique de la narcéine montre surtout nettement l'existence d'une fonction acide bien caractérisée. La formation du sel de potassium dégage  $16^{\text{Cal}}, 7$ ; c'est un nombre notablement inférieur à la chaleur de formation des sels de potassium des acides proprement dits (acétates, benzoates, etc.), mais supérieur, d'autre part, à celle des phénates. La fonction acide de la narcéine est seulement un peu affaiblie par la coexistence d'une fonction basique dans la même molécule. »



CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur l'évolution de la matière minérale pendant la germination* (1). Note de M. G. ANDRÉ.

« Il m'a paru intéressant de suivre les variations de la matière minérale depuis le moment où la graine est confiée au sol, dans les conditions ordinaires de la germination, jusqu'à celui où la plante, après avoir diminué constamment de poids sec, parvient à cet état de développement où elle pèse à peu près le même poids que sa graine. La plante possède souvent à ce moment une tige de plusieurs centimètres de hauteur, garnie de feuilles, et la fonction chlorophyllienne s'exerce déjà depuis quelque temps.

» J'ai principalement cherché, dans mes expériences, à comparer l'évolution de la matière minérale à celle de la matière organique et à saisir la correspondance qui existe entre les deux; on sait quelles associations intimes présentent ces deux matières chez les êtres vivants.

» J'ai pris comme sujet d'expériences le Haricot d'Espagne (*Phaseolus multiflorus*). Sa graine est essentiellement amylacée, son poids est assez considérable (1<sup>er</sup> environ), et il est facile de la déraciner à tout moment de la végétation, sans léser les racines. J'ai évité à dessein les cultures dans l'eau, voulant n'opérer que dans les conditions naturelles de la germination.

» Les graines de cette plante ont été semées sur une parcelle de la Station de Chimie végétale de Meudon : huit jours après le semis, j'ai prélevé avec précaution, à des intervalles de temps assez rapprochés, un lot de 60 à 80 graines prises au hasard sur la parcelleensemencée, je les ai lavées extérieurement à l'eau pour enlever toute trace de terre, pesées à l'état frais après dessiccation d'une heure à l'air, puis pesées à l'état sec après dessiccation à 110°, et enfin analysées. La perte de poids sec est considérable pendant la germination; on sait que les graines amylacées perdent alors plus de matière sèche que les graines oléagineuses.

» I. Je citerai seulement ici quelques chiffres qui se rapportent à la première et à la troisième série de mes essais, dont je publierai les détails, ainsi que ceux des autres séries, dans un Mémoire étendu.

» 100 graines ou plantules sèches contiennent les quantités de matière suivantes :

---

(1) Laboratoire du Collège de France.

*Première série.*

		Poids de la matière séchée à 110°.	Perte pour 100 du poids sec de la graine.	Poids des cendres totales.	Az total.	PO <sup>4</sup> H <sup>3</sup> .	K <sup>2</sup> O.	SiO <sup>2</sup> .	CaO.
		gr		gr	gr	gr	gr	gr	gr
	10 mai 1899. 100 graines..	93,15	»	4,63	3,18	1,69	2,22	0,04	0,14
1.	19 » 100 plantules...	89,20	4,23	4,94	3,07	1,61	2,04	0,16	0,17
2.	23 » 100 » ...	90,42	2,91	5,86	3,27	1,76	2,41	1,33	0,25
3.	26 » 100 » ...	79,26	14,32	7,93	3,11	1,66	2,36	2,96	0,38
4.	30 » 100 » ...	69,83	25,03 <sup>(1)</sup>	9,46	3,02	1,56	2,31	3,51	0,57
5.	3 juin. 100 » ...	75,19	19,27	10,28	3,00	1,58	2,67	3,81	0,94
6.	9 » 100 » ...	113,27	+21,61	16,90	4,18	1,85	4,53	4,16	2,47

*Troisième série.*

		gr		gr	gr	gr	gr	gr	gr
	26 juin. 100 graines ...	116,95	»	5,29	3,61	1,29	2,55	0,01	0,21
1.	3 juillet. 100 plantules...	98,50	15,78	4,50	3,47	1,45	2,12	0,38	0,28
2.	5 » 100 » ...	99,71	14,75	5,32	3,64	1,47	2,10	1,05	0,33
3.	8 » 100 » ...	84,34	27,89	6,74	3,41	1,18	2,10	3,00	0,47
4.	11 » 100 » ...	77,89	33,40 <sup>(2)</sup>	8,00	3,47	1,30	2,02	4,47	0,79
5.	15 » 100 » ...	105,66	9,66	16,38	4,56	1,47	3,44	5,69	1,80
6.	10 » 100 » ...	133,55	+14,19	17,88	5,97	1,74	4,31	4,48	3,33

» Dans les deux exemples qui précèdent, entre le 3 et le 9 juin, d'une part, le 15 et le 19 juillet, d'autre part, la plante, à l'état sec, pesait autant que sa graine initiale. Les cendres totales ont à peu près triplé. Cette absorption de matière fixe ne porte pas, dès le début, sur tous les éléments à la fois, comme on le voit; il semble que ceux qui sont les plus utiles à la vie ultérieure du végétal (acide phosphorique et potasse) sont aussi ceux que la graine en germination absorbe les derniers. On comprend facilement la chose, si l'on réfléchit à la relation étroite qui existe, par exemple, entre la formation des albuminoïdes d'une part et la présence des phosphates de l'autre.

» II. En ce qui concerne l'azote, en effet, l'analyse montre que, dans la première série, la quantité d'azote total contenu dans 100 graines sèches était de 3<sup>gr</sup>, 18. Cet azote n'a pas varié, dans les limites d'erreur des expériences, tant que la plante a pesé moins que sa graine; il a atteint, à la

<sup>(1)</sup> Tiges de 0<sup>m</sup>, 12 à 0<sup>m</sup>, 15 de hauteur portant quatre feuilles vertes.

<sup>(2)</sup> Tiges de 0<sup>m</sup>, 15 à 0<sup>m</sup>, 20 de hauteur portant de deux à quatre feuilles vertes.

sixième prise d'échantillon, le chiffre de 4<sup>sr</sup>, 18, alors que l'augmentation de poids sec de la plantule, par rapport à celui de la graine initiale, était de 21,61 pour 100. On voit, en consultant le Tableau qui précède, que l'acide phosphorique suit une marche à peu près parallèle à celle de l'azote, et que le poids de cet acide ne se relève à 1<sup>sr</sup>, 85 qu'au moment où l'azote passe de 3<sup>sr</sup> à 4<sup>sr</sup>, 18. Mêmes observations pour la troisième série, ainsi que pour les autres dont je ne puis ici, faute de place, transcrire les chiffres.

» III. La potasse, dont on connaît les relations remarquables avec la genèse de l'amidon, se comporte de la façon suivante : Tant que la plantule vit sur sa graine et qu'elle perd de poids sec, le taux de cet alcali demeure sensiblement invariable. Il commence cependant à augmenter un peu plus tôt que celui de l'acide phosphorique, et cette augmentation semble coïncider avec le développement de la fonction chlorophyllienne, avec le moment où la plante récupère peu à peu par cette nouvelle fonction de nouvelles matières organiques remplaçant celles qu'elle a perdues. Dans les deux Tableaux ci-dessus, aux chiffres 2,67 et 3,44, notablement plus élevés que ceux qui les précèdent immédiatement, correspondent les époques où la plante, après avoir atteint le maximum de sa perte sèche, commence à augmenter de poids sec et où, par conséquent, la fonction chlorophyllienne devient active. Cette remarque confirme le rôle de la potasse dans la formation de l'amidon, signalé autrefois par Nobbe, Schröder et Erdmann.

» IV. Le poids de la silice devient cent et quatre cents fois plus grand dans le cours de l'expérience; celui de la chaux dix-sept fois plus grand environ. Il n'y a donc pas de relation directe entre ces deux éléments, chacun d'eux entrant dans le végétal indépendamment de l'autre. Si l'on veut chercher une signification physiologique dans ce fait d'une absorption de principes fixes ayant lieu *dès le début* même de la germination, on est conduit à penser que l'absorption de la silice est en relation avec la transformation des celluloses facilement saccharifiables (hémicelluloses) en celluloses non saccharifiables par les acides étendus. I. Pierre, M. Dehérain, MM. Berthelot et André ont déjà insisté, à différentes reprises, sur les relations remarquables existant entre la cellulose et la silice.

» Peut-être en est-il de même pour la chaux, qui s'accumule de préférence dans les cendres de la matière dite *incrustante* à mesure que la plantule se développe. Il est remarquable de voir la silice, colloïdale, monter dans le végétal avec une pareille rapidité, alors que les principes cristalloïdes ne sont absorbés que plus tard.

» Il existe donc, d'après ce qui précède, une relation intime entre la matière minérale et la matière organique pendant la germination. Toutefois, il convient de ne pas trop généraliser le rôle de la silice, encore fort obscur, puisque la graine, comme l'on sait, peut évoluer dans des solutions exemptes de cette substance.

» J'exposerai prochainement quelques remarques relatives aux transformations de la matière organique pendant la germination. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le dosage des halogènes dans les composés organiques* (1). Note de M. **AMAND VALEUR**.

« M. Berthelot a montré depuis longtemps et rappelé récemment (*Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 1002) que la combustion des corps organiques dans la bombe pouvait être utilisée, non seulement pour les mesures thermochimiques de précision, mais aussi pour le dosage de la plupart des éléments minéraux susceptibles d'entrer dans la composition des corps organiques. Je me propose, dans cette Note, de faire connaître les essais que j'ai effectués dans le même ordre d'idées et les résultats que j'ai obtenus, dans le cas particulier du dosage des éléments halogènes.

» J'étudierai en premier lieu le dosage du chlore et du brome, puis celui de l'iode :

» I. DOSAGE DU CHLORE ET DU BROME. — Les travaux de MM. Berthelot et Matignon sur la combustion des composés chlorés, dans l'oxygène comprimé, ont montré que, dans cette combustion, Cl est transformé partiellement en HCl et reste en partie à l'état libre.

» Pour ramener le chlore libre à l'état de HCl, MM. Berthelot et Matignon se sont servis d'une solution d'acide arsénieux; et plus récemment, spécialement en vue du dosage, M. Berthelot indique l'emploi des arsénites et des sulfites alcalins.

» Le procédé dont je me sers présente le très grand avantage de ramener le dosage de Cl et de Br à l'emploi des méthodes volumétriques et permet d'effectuer le dosage de ces éléments dans un temps qui n'excède pas une demi-heure. Il consiste à brûler la substance organique dans la bombe, en présence d'une solution ammoniacale concentrée : les produits de la combustion étant  $\text{CO}^2$ , HCl, Cl, et  $\text{AzO}^3\text{H}$  (en très petite quantité), l'ammoniaque en excès fait passer Cl et HCl à l'état de  $\text{AzH}^4\text{Cl}$  et transforme  $\text{CO}^2$  et  $\text{AzO}^3\text{H}$  en sels ammoniacaux. Il suffit donc d'agiter la bombe après la combustion et de recueillir la solution ammoniacale; celle-ci se prête avec la plus grande facilité au dosage par voie volumétrique.

---

(1) Laboratoire du Collège de France.



» Pour cela, j'ai employé deux moyens: le premier consiste à évaporer la solution ammoniacale au bain-marie, à siccité. Dans ces conditions, il n'y a, comme on le sait, aucune perte de  $\text{AzH}^+\text{Cl}$ . Il suffit alors de doser l'élément halogène au moyen d'une solution titrée d'azotate d'argent, en se servant de chromate neutre de potasse comme indicateur. La seconde méthode est plus rapide encore et tout aussi précise; elle consiste à rendre nettement acide par  $\text{AzO}^3\text{H}$  la solution ammoniacale, y ajouter un excès d'une solution titrée de  $\text{AzO}^3\text{Ag}$  et déterminer l'excès d'argent par la méthode Lextreit-Vöhlard, au moyen du sulfocyanure d'ammonium, en se servant de l'alun de fer comme indicateur; ces deux modes opératoires donnent également de bons résultats et sont applicables indifféremment au cas du chlore ou du brome.

» 1° *Acide chloranilique*. — On a employé 0<sup>gr</sup>, 3262 de substance, qui ont été brûlés avec 0<sup>gr</sup>, 40 environ d'un combustible auxiliaire (naphtalène) en présence de 25<sup>cc</sup> de  $\text{AzH}^3$  concentrée et pure; il a fallu 31<sup>cc</sup>, 3 de liqueur argentique, correspondant à 0<sup>gr</sup>, 00354 de Cl par centimètre cube. Soit, trouvé, Cl pour 100 : 33,96; calculé pour  $\text{C}^6\text{H}^2\text{O}^4\text{Cl}^2$ , Cl pour 100 : 33,97.

» 2° *Acide parabromobenzoïque*. — Deux opérations ont été faites : l'une, sur 0<sup>gr</sup>, 6573, a donné, Br pour 100 : 39,44; l'autre, sur 0<sup>gr</sup>, 5051, a fourni, Br pour 100 : 39,48; calculé pour  $\text{C}^7\text{H}^5\text{BrO}^2$ , Br pour 100 : 39,80.

» 3° *Dibromooanthracène*. — On a opéré sur 0<sup>gr</sup>, 7656; les liqueurs ammoniacales ont été divisées en deux parties; l'une a été titrée au chromate, l'autre au sulfocyanure; on a trouvé respectivement, Br pour 100 : 47,45 et 47,51; calculé pour  $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{Br}^2$ , Br pour 100 : 47,72.

» II. DOSAGE DE L'IODE. — La méthode qui précède n'est point applicable au dosage de l'iode, en raison de la manière différente dont cet élément réagit sur  $\text{AzH}^3$ . J'ai remplacé, dans ce cas, la solution ammoniacale par une solution de potasse concentrée. Cette méthode demande quelques précautions spéciales; aussi la décrirai-je avec quelques détails. J'ai opéré sur un corps très riche en iode, le tétraiodoéthylène (diiodoforme)  $\text{C}^2\text{I}^4$ . Ce composé étant trop dense pour qu'on puisse réduire en pastille une quantité aussi faible que celle qui a été mise en œuvre, j'ai creusé une petite cavité dans une pastille de naphtalène et y ai déposé le corps iodé, soit 0<sup>gr</sup>, 2942, dans une expérience; au-dessus de la substance a été placée une seconde pastille de naphtalène et la combustion a été faite à la manière ordinaire, dans la bombe, au fond de laquelle on avait déposé, avant l'expérience, 50<sup>cc</sup> de KOH (1 mol = 0<sup>lit</sup>, 50).

» La combustion terminée, on place la bombe sur un plan parallèlement à son grand axe et on la fait rouler pendant quelque temps sur le plan, de manière que la solution de potasse vienne toucher successivement tous les points de la surface interne de la bombe. Cela fait, on laisse refroidir, et alors seulement on détend lentement les gaz; ils doivent être absolument inodores, si l'opération a été bien conduite. La bombe ouverte est lavée avec soin et le liquide placé dans un petit ballon. On neutralise alors partiellement la potasse au moyen de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  au cinquième, puis on distille en recueillant l'iode dans une solution de KI. Quand il ne passe plus d'iode, on ajoute une nouvelle quantité de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , de manière à rendre la liqueur très fortement acide, puis 30<sup>cc</sup> à 50<sup>cc</sup> de  $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$  en solution saturée, et l'on distille de nouveau. Quand il ne passe plus d'iode, on étend la solution iodoiodurée à 200<sup>cc</sup>, on en prélève 20<sup>cc</sup> et l'on dose avec une solution d'hyposulfite étendue, exactement titrée au moyen d'iode pur.

Il a fallu 21<sup>cc</sup>,9 d'hyposulfite correspondant à 1<sup>gr</sup>,28 d'iode par litre. Soit :

I pour 100 = 95,28      calculé pour  $\text{C}^2\text{I}^4$ , I pour 100 = 95,48. »

PHYSIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur quelques effets des décharges électriques sur le cœur des Mammifères.* Note de MM. **J.-L. PREVOST** et **F. BATTELLI**, présentée par M. Ranvier.

« Dans une précédente Note (23 octobre 1899) nous avons résumé le mécanisme de la mort par les décharges électriques, en indiquant la technique que nous avons suivie.

» Nous donnons aujourd'hui le résumé d'expériences faites dans le laboratoire de Physiologie de l'Université de Genève en suivant le même dispositif, avec la différence qu'une des électrodes était appliquée directement sur le cœur mis à nu. Cette électrode était constituée par un ou plusieurs disques métalliques recouverts d'étoffe mouillée, qui étaient appliqués sur la paroi antérieure des ventricules.

» Ces expériences ont été faites sur des Mammifères (chiens, chats, lapins) curarisés ou anesthésiés par le chloroforme, le chloral, la morphine ou l'éther.

» Dans une Note précédente (13 mars 1899) nous avons montré que les trémulations fibrillaires du cœur provoquées chez le chien, chez lequel elles sont définitives, peuvent dans certaines conditions être arrêtées, le cœur reprenant ses battements lorsque l'on soumet l'animal au passage d'un courant alternatif de haute tension (de 4800 volts par exemple).

» Au moyen de décharges électriques faites directement sur le cœur, nous sommes arrivés à des résultats analogues, que nous résumons dans les conclusions suivantes :

» 1. Quelle que soit la cause qui a provoqué les trémulations fibrillaires du cœur, chez le chien ou chez le chat adultes, elles peuvent être abolies et remplacées par de vraies contractions rythmiques du cœur, avec restauration de la pression artérielle lorsqu'on applique sur le cœur une décharge électrique appropriée (ni trop faible, ni trop forte); si toutefois on ne laisse pas s'écouler un laps de temps supérieur à quinze secondes environ.

» 2. Quand on a laissé passer plus de quinze secondes après l'apparition des trémulations fibrillaires, il faut recourir à un massage plus ou moins prolongé du cœur, pour appliquer la décharge d'une manière efficace et obtenir la cessation des trémulations et le rétablissement des battements rythmiques du cœur.

» Sous l'effet de ces décharges, les oreillettes sont, le plus souvent, arrêtées en diastole; mais cet arrêt n'est que momentané, si les ventricules réacquièrent des contractions efficaces.

» Les décharges qui nous ont paru les plus favorables à la restitution des battements du cœur étaient, chez le chat (capacité : 0,63 microfarad; distance explosive : 5<sup>mm</sup>) ; chez les chiens de petite ou de moyenne taille (capacité : 1,74; distance explosive : 5<sup>mm</sup>) ; chez les chiens de grande taille (capacité : 1,74; distance explosive : 6<sup>mm</sup>).

» 3. Les courants induits appliqués sur la région du cœur, qui a reçu une forte décharge électrique, ne provoquent plus de trémulations fibrillaires.

» Ces trémulations peuvent, au contraire, être provoquées, si l'on électrise un point autre que celui qui a reçu la décharge.

» 4. L'inhibition du point du cœur qui a reçu la décharge peut être plus ou moins intense, suivant l'énergie de la décharge; ce point peut être ou complètement inhibé et rester sans réaction, ou ses réactions peuvent être simplement affaiblies.

» 5. L'inhibition du point qui a reçu la décharge ne provient pas d'une lésion anatomique profonde, car elle est habituellement passagère.

» 6. En cas de décharges d'énergie modérée, le courant induit appliqué sur le point de la décharge donne souvent lieu à une accélération du cœur. »

ANATOMIE ANIMALE. — *Considérations générales sur les organes reproducteurs mâles des Coléoptères à testicules composés et disposés en grappes* (<sup>1</sup>). Note de M. L. BORDAS, présentée par M. Edmond Perrier.

« Les glandes génitales mâles des Coléoptères, malgré leur prodigieuse polymorphie, leur complexité apparente, les formes variées qu'affectent les testicules, les glandes annexes, etc., peuvent néanmoins se ramener à deux formes types fondamentales, relativement simples, autour desquelles nous avons groupé toutes les autres, quelles que soient leur complication et leur diversité morphologiques. Dans ces deux formes primordiales sont compris : 1° les Coléoptères à testicules simples et tubuleux, et 2° les Coléoptères à testicules composés et disposés en faisceaux ou en grappes.

---

(<sup>1</sup>) Travail du Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Marseille, dirigé par M. le professeur Marion.

» Nous allons, dans cette étude préliminaire, nous occuper des espèces à testicules composés et disposés en grappes. Dans ce groupe se rangent les Coléoptères appartenant aux familles suivantes : *Tenebrionidæ*, *Staphylinidæ*, *Hydrophilidæ*, *Telephoridæ*, *Silphidæ*, *Coccinellidæ*, *Cantharididæ*, *Cleridæ*, *Elateridæ*, etc.

» Les TESTICULES affectent parfois la forme de grappe simple et sont formés d'un petit nombre de lobes ou capsules testiculaires s'ouvrant à l'extrémité antérieure du canal déférent (*Tenebrionidæ*). Parfois aussi, la grappe, également simple, simule l'apparence d'un épi et comprend un réceptacle central tubuleux, dans lequel viennent déboucher une multitude d'ampoules spermatiques coniques et sessiles (*Staphylinidæ*, *Hydrophilidæ*, etc.). Mais, dans la majorité des cas, la grappe est composée et comprend un conduit médian, portant latéralement des ramifications, généralement très courtes, sur lesquelles s'ouvrent directement des capsules ou ampoules spermatiques sessiles ou faiblement pédicellées (*Timarcha*, *Silphidæ*, *Coccinellidæ*, *Elateridæ*, etc.). Chez les *Cleridæ*, ces ampoules sont allongées, fusiformes, amincies et filamenteuses à leur extrémité libre.

» Les CANAUX DÉFÉRENTS, tubuleux et parfois courts (*Staphylinidæ*), sont généralement longs, sinueux et souvent pelotonnés. Chez toutes les espèces, leur extrémité terminale s'élargit plus ou moins pour constituer les VÉSICULES SÉMINALES. Ces dernières renferment toujours, au milieu d'un liquide clair et gluant, de nombreux faisceaux de spermatozoïdes. Chez les *Coccinellidæ*, la dilatation réceptaculaire, large et sacciforme, est tout particulièrement caractéristique. Ces canaux vont généralement déboucher à la partie terminale des glandes annexes externes ou bien sur les côtés de l'extrémité initiale, légèrement dilatée, du conduit éjaculateur (*Staphylinidæ*). Le point d'embouchure, chez les Coccinelles, est situé à peu près au quart inférieur de la première paire de glandes annexes.

» Le nombre des GLANDES ANNEXES OU ACCESSOIRES (1) dépasse toujours deux paires, contrairement à ce qui existe chez les Coléoptères à testicules simples et tubuleux et chez ceux à testicules composés et fasciculés.

» Les *Tenebrionidæ*, les *Staphylinidæ*, les *Silphidæ*, les *Telephoridæ*, etc., ont deux paires de ces glandes, tandis qu'on en compte trois chez les *Coccinellidæ*, les *Cantharididæ*, les *Elateridæ*, etc., et quatre paires chez les

---

(1) K. ESCHERICH (1894) et P. BLATTER (1897), dans leur Étude sur l'Hydrophile, appellent *ectadénies* les glandes annexes dépendant directement du conduit éjaculateur et *mésadénies* les organes annexiels dus à des évaginations des canaux déférents.



*Cleridæ*. Exceptionnellement, les *Timarcha* ne possèdent, comme glandes annexes, que deux petites vésicules, considérablement atrophiées et s'ouvrant chacune au milieu du canal déférent correspondant.

» Parmi ces organes, les uns (mésadénies) sont généralement en rapport avec l'extrémité terminale des canaux déférents, tandis que les autres (ectadénies) s'ouvrent directement à l'origine du conduit éjaculateur. Ces glandes sont généralement tubuleuses, allongées, sinueuses et parfois pelotonnées (*Telephoridæ*, *Silphidæ*, *Coccinellidæ*, etc.). Elles se présentent cependant assez souvent sous la forme de vésicules ovoïdes (*Timarcha*, *Staphylins*) ou de tubes larges, sacciformes, cylindriques, très variables quant à leur conformation et à extrémité libre émoussée et recourbée en S ou en forme de crochet (*Clerus*, *Elater*, *Athous*, *Corymbites*, etc.).

» Le produit de sécrétion glandulaire est un liquide souvent muqueux, gluant, hyalin et transparent; parfois, il se prend en une masse homogène et gélatineuse; souvent aussi, dans les glandes internes (ectadénies), ce produit se concrète en une masse dure, résistante, cornée, élastique et flexible, de couleur jaunâtre ou rougeâtre (*Cleridæ*). Dans ce dernier cas, les coupes sont rendues très difficiles. Certaines des glandes annexes ont sans doute pour fonction de sécréter un liquide destiné à diluer le sperme ou d'exercer une fonction physiologique au moment de la copulation.

» Les glandes annexes ont une *structure histologique* assez simple. Elles sont pourvues extérieurement d'une membrane enveloppante assez mince, formée de faisceaux musculaires circulaires et longitudinaux. Vient ensuite une membrane basilaire (tunique propre), très ténue et de nature conjonctive, supportant l'épithélium sécréteur. Ce dernier est formé par une assise unique de cellules allongées et cylindriques, de formes variables suivant la nature des glandes et les régions de l'organe. Le bord interne de l'épithélium est irrégulier, parfois sinueux, et ne présente, en aucun cas, de membrane chitineuse recouvrante interne.

» Le CONDUIT ÉJACULATEUR est long et sinueux chez les *Tenebrionidæ*, les *Staphylinidæ*, les *Telephoridæ*, etc., large et court, au contraire, chez la plupart des autres espèces. Il présente en général, au cours de son trajet, un renflement vésiculeux, dû non à la dilatation de son lumen interne, mais bien à un accroissement considérable de l'épaisseur de ses parois. Il traverse finalement l'axe du pénis et s'ouvre au dehors par un orifice circulaire.

» Le conduit éjaculateur est entouré d'un manchon externe très puissant et fort épais, constitué par des fibres musculaires circulaires et longi-

tudinales, disposées en un nombre variable d'assises. Sur le bord interne de la couche musculaire, vient un très mince ruban membraneux basilaire, de nature conjonctive, sur lequel repose l'*épithélium chitinogène*. Ce dernier est formé par des cellules allongées et cylindriques ou parfois aplaties et cubiques. La cavité centrale du conduit, généralement fort étroite, est limitée par une intima chitineuse, à contour plus ou moins sinueux, parfois lisse et souvent aussi recouvert de soies ou de piquants cornés.

» L'étude de l'épithélium chitinogène nous montre que le bord libre des cellules disparaît parfois et que l'on peut passer, par des transitions insensibles, de la structure protoplasmique de la région interne des cellules à la couche chitineuse. Cette constatation nous permet de conclure que l'intima chitineuse n'est pas un produit de sécrétion cellulaire, mais bien une différenciation de la région cytoplasmique interne de l'assise chitinogène.

» Le conduit éjaculateur, malgré son apparence simple, a cependant une origine double, ainsi qu'en témoignent : 1° un bourrelet médian interne que l'on observe parfois sur les coupes, et 2° l'existence de deux conduits allongés, sinueux et libres sur la presque totalité de leur parcours, que l'on trouve encore chez quelques Longicornes (*Lamünæ*). »

ZOOLOGIE. — *Évolution sans hétérogonie d'un Angiostome de la Couleuvre à collier*. Note de M. RAILLIET, présentée par M. Edmond Perrier.

« Les belles recherches de Leuckart et de von Linstow ont montré que les Angiostomes (*Angiostoma* Dujardin) sont le type des Nématodes hétérogoniques, c'est-à-dire qu'ils offrent régulièrement deux ordres successifs de générations sexuées, savoir une forme monoïque parasite et une forme dioïque libre.

» Or, je viens d'étudier un Angiostome du poumon du *Tropidonotus natrix* dont le développement ne comporte plus de génération libre.

» Ce Ver, pour lequel je propose le nom d'*Angiostoma fuscovenosum*, se présente sous l'aspect d'une femelle longue de 3<sup>mm</sup>,4 à 5<sup>mm</sup>,6, large au maximum de 150  $\mu$ . à 190  $\mu$ , de teinte blanchâtre avec une ligne brunâtre correspondant à l'intestin. Le corps est cylindrique, atténué aux deux extrémités, surtout en arrière où il se termine en pointe fine. Le tégument est strié en travers. L'extrémité céphalique est tronquée; la bouche, munie de six lèvres ou papilles, donne entrée dans une capsule buccale infundi-

buliforme; l'œsophage, un peu renflé en massue dans sa région postérieure, est long de  $270\ \mu$ , large de  $70\ \mu$  dans la partie la plus dilatée; l'intestin, fortement pigmenté, est à peu près cylindrique, sauf à l'extrémité postérieure, où il s'atténue pour aboutir à l'anus, situé à  $110\ \mu$  de la pointe caudale. La vulve, assez saillante, est située un peu en avant du milieu du corps. Les deux tubes génitaux renferment 20 à 30 et jusqu'à 40 œufs non segmentés, longs de  $79\ \mu$  à  $85\ \mu$ , larges de  $48\ \mu$  à  $52\ \mu$ , pourvus d'une coque très mince.

» Les œufs sont pondus dans le poumon; ils évoluent et éclosent sur place. Ils donnent des embryons rhabditiformes que l'on trouve en très grand nombre, non seulement dans la cavité pulmonaire, mais aussi dans le tube digestif, qui constitue leur voie normale d'expulsion.

» Recueillies le 10 juin et conservées dans de l'eau de rivière filtrée sur porcelaine, ces larves *rhabditiformes* mesurent à ce moment  $330\ \mu$  à  $350\ \mu$  de long sur  $20\ \mu$  d'épaisseur. Leur appareil digestif comprend une très faible dépression buccale suivie d'un tube pharyngien assez mince; puis un œsophage à double renflement, la dilatation postérieure étant pourvue d'un appareil dentaire; enfin, un intestin assez large, étranglé en arrière et terminé par un rectum fort grêle.

» Le 12 juin, ces larves sont déjà longues de  $530\ \mu$  et larges de  $30\ \mu$ . Elles montrent une capsule buccale très nette et un tube pharyngien plus large. Pour me rapprocher autant que possible des conditions naturelles, je les dépose sur du terreau humide, préalablement passé à l'autoclave à  $120^\circ$ , de manière à éliminer les Anguillulidés susceptibles de l'habiter. Un échantillon de ce terreau est du reste conservé pour servir de milieu témoin. Le tout est placé en chambre humide, à la température du laboratoire.

» Le 14 juin, les larves rhabditiformes mesurent  $630\ \mu$  à  $660\ \mu$  de long; le 16 juin, la plupart ont de  $690\ \mu$  à  $800\ \mu$ .

» Mais, à partir du 14 juin, on les voit successivement changer d'aspect. Le 20 juin, toutes ont subi une mue et se présentent à l'état de larves *strongyloïdes* ou filariiformes. Elles sont plus grêles, et surtout beaucoup plus agiles, au point qu'on les prendrait à première vue pour des larves de *Rhabditis*. La cuticule est nettement striée; la capsule buccale s'ouvre directement dans l'œsophage, et celui-ci ne laisse plus guère distinguer qu'un renflement postérieur, moins accusé que dans la larve rhabditiforme, étranglé dans son milieu et dépourvu d'armature dentaire. Elles mesurent alors  $610\ \mu$  à  $650\ \mu$  de long sur  $24\ \mu$  à  $26\ \mu$  de large.

» On sait que les larves strongyloïdes représentent la phase ultime de la vie libre de l'espèce, la forme qui doit réintégrer l'organisme de l'hôte. Aussi bien, à dater du 25 juin, les voit-on périr peu à peu, de quelque façon qu'on varie les conditions de milieu; toutes sont mortes avant la fin de juillet.

» L'évolution qui vient d'être résumée est exactement parallèle à celle qu'ont observée, à plusieurs reprises, Grassi, Leichtenstern et Max Braun, soit pour le *Strongyloides intestinalis* de l'Homme, soit surtout pour divers

*Strongyloides* des animaux. Mais l'intérêt qu'elle présente repose précisément sur ce fait qu'on avait considéré jusqu'à présent l'alternance de générations comme nécessaire chez les Angiostomes. On voyait dans ces Nématodes un type de passage entre les *Rhabditis*, toujours libres et à sexes séparés, et les *Strongyloides*, offrant une puissante adaptation à la vie parasitaire, révélée par une tendance fréquente à la suppression de la génération libre et dioïque.

» Les faits qui précèdent montrent cette adaptation déjà très marquée dans les Angiostomes, puisque ces Vers peuvent aussi se développer sans hétérogonie. Ils se rapprochent même très nettement, à cet égard, des Strongylidés de l'appareil digestif, et, en particulier, des Sclérostominés, ce qui confirme les affinités soupçonnées par Dujardin d'après la seule morphologie.

» Dans des recherches ultérieures, il y aura lieu de s'assurer si, comme le fait a pu se produire parfois pour les *Strongyloides*, l'intervention d'une température relativement élevée ne serait pas susceptible de favoriser l'apparition d'une génération libre à sexes distincts, c'est-à-dire le rétablissement de l'hétérogonie. »

ZOOLOGIE. — *Sur le pigment des Arénicoles*. Note de M. PIERRE FAUVEL, présentée par M. Edmond Perrier.

« Il existe dans le tégument des Arénicoles deux pigments ordinairement regardés comme complètement distincts :

» 1° Un lipochrome jaune, contenu dans les cellules épithéliales, dépourvu d'éléments figurés et soluble dans l'alcool;

» 2° Un pigment noir, formé de fines granulations insolubles de mélanine, de  $1\mu$  à  $2\mu$ , localisées dans le tiers supérieur des cellules épidermiques. C'est à ce dernier pigment que certaines Arénicoles doivent leur coloration noire.

» Ayant remarqué que des spécimens d'Arénicole, colorés en jaune clair, et à peu près complètement dépourvus de la pigmentation noire, noircissent fortement dans l'alcool, au point d'égaliser les spécimens les plus foncés, surtout lorsqu'ils ont été fixés par un réactif acide, tel que le liquide de Perenyi, tandis que d'autres conservés dans le formol, ou fixés au sublimé, conservent une teinte claire ou se colorent à peine en brun, j'ai été amené à me demander si la couleur noire, chez l'animal vivant,



n'est pas due à une modification chimique du lipochrome jaune, à l'intérieur des cellules sous l'influence d'un milieu acide.

» 1° Le développement de la pigmentation noire suit la même marche que la coloration jaune. Chez les jeunes *A. marina*, au stade *Clymenides*, cette dernière se montre d'abord sur les deux extrémités du corps et gagne peu à peu vers le milieu; la pigmentation noire se montre *plus tard* et débute sur les mêmes régions.

» 2° La partie antérieure et la partie postérieure du tube digestif sont précisément celles qui présentent une réaction acide et leur épithélium est en continuité avec celui des extrémités du corps.

» 3° La pigmentation noire augmente avec l'âge, il en est de même de la coloration jaune;

» 4° Les espèces chez lesquelles le lipochrome est le plus abondant sont aussi les plus fréquemment atteintes de mélanisme (*A. ecaudata*, *A. Grubii*);

» 5° Si l'on examine au microscope un fragment de tégument vivant, pris dans une région bien colorée en jaune, mais dépourvue de coloration noire, on y voit un grand nombre de cellules colorées en jaune intense d'une façon uniforme et sans traces de granulations. Si l'on ajoute alors à la préparation de l'alcool, on voit celui-ci se teinter en jaune par dissolution partielle du lipochrome et en même temps, à mesure que le réactif gagne les cellules, jusque-là transparentes, on voit se former dans celles-ci une foule de granulations noires, identiques à celles que l'on observe dans les parties naturellement foncées de l'épiderme. Avec les acides, le phénomène est encore plus frappant.

» La solution du lipochrome, obtenue en faisant macérer des *A. Grubii*, pendant quelques minutes, dans l'alcool à 90°, est fluorescente, jaune d'or par transparence, verte par réflexion. Abandonnée à la lumière, elle brunit en donnant un fin précipité noirâtre insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque. Conservée à l'obscurité, elle se décolore et précipite beaucoup plus lentement; le précipité est soluble dans l'ammoniaque qu'il colore en vert. Même au bout de deux mois,  $\frac{1}{10}$  de cette solution décolorée ajouté à  $\frac{9}{10}$  d'eau distillée colore celle-ci en jaune vif. L'addition de quelques gouttes d'ammoniaque à la solution alcoolique la fait virer au vert émeraude intense et empêche la formation du précipité, même à la lumière.

» L'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, d'acide azotique, ou de liquide de Perenyi, à la solution alcoolique, fait virer rapidement sa couleur au brun et il se forme bientôt un précipité d'un vert noirâtre, dont les granulations examinées au microscope sont identiques, comme aspect et comme taille, à celles que l'on observe sur les coupes de l'épiderme. L'acide acétique donne un précipité brun.

» Ces précipités sont insolubles dans l'eau, l'alcool et l'ammoniaque.

» La solution du lipochrome dans la formoline à 5 pour 100 est jaunâtre, assez

claire et ne m'a pas paru fluorescente. L'acide acétique, l'acide chlorhydrique, l'acide azotique y déterminent rapidement la formation d'un précipité brun clair, insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque. Ce précipité, abondant, floconneux, n'a pas l'aspect de celui des solutions alcooliques. L'addition d'ammoniaque à la solution dans la formaline empêche la formation du précipité, mais la couleur du liquide ne vire pas au vert.

» Si l'on fait macérer dans l'alcool à 90°, pendant quelques minutes, une certaine quantité de tubes digestifs d'*A. Grubii*, on obtient un liquide à peine coloré en brun clair (sans doute par le sang du sinus intestinal). L'ammoniaque n'y détermine pas de coloration verte, et les acides n'y produisent que des traces d'un fin précipité blanc, d'aspect albuminoïde.

» Cette solution ne présente donc pas les mêmes réactions que celle du lipochrome de l'épiderme.

» Il semble donc rationnel d'attribuer la formation des granulations de mélanine, dans les cellules épithéliales, à une modification chimique du lipochrome, à l'intérieur des cellules mêmes, sous l'influence de l'acidité provenant, soit du voisinage des régions acides du tube digestif (extrémités du corps), soit de l'accumulation des déchets organiques (pigmentation augmentant avec l'âge), soit enfin du milieu extérieur (pigmentation très variable avec l'habitat).

» Les différentes espèces semblent présenter de légères différences dans la composition chimique du lipochrome.

» Il convient de remarquer que l'*A. Grubii* est celle qui renferme la plus grande quantité de lipochrome et que c'est également l'espèce chez laquelle le mélanisme est le plus fréquent et le plus intense.

» L'*A. ecaudata* a un lipochrome moins abondant et moins foncé, la mélanine est aussi moins développée chez elle que chez la précédente.

» Chez l'*A. marina*, le pigment jaune est encore plus rare, il est souvent localisé seulement aux extrémités du corps, et il en est de même de la coloration noire, qui, même chez des individus de 15<sup>cm</sup>, fait parfois presque complètement défaut dans la région moyenne.

» Enfin, chez l'*A. Vincenti*, le lipochrome jaune semble faire défaut, sans doute parce qu'il est en trop petite quantité pour être facilement observé; or c'est également l'espèce chez laquelle la mélanine est le moins abondante. »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'assimilation chlorophyllienne dans la lumière solaire qui a traversé des feuilles* <sup>(1)</sup>. Note de M. ED. GRIFFON, présentée par M. Gaston Bonnier.

« Depuis les recherches de Timirjazeff, Reinke, Engelmann, etc., on sait que le phénomène de la décomposition de l'acide carbonique est lié à l'absorption, par la substance verte des feuilles, de certaines radiations lumineuses dont les longueurs d'onde sont connues. M. Timirjazeff a montré, en outre, que la lumière blanche est incapable, quelle que soit son intensité, de provoquer dans des tissus verts le phénomène de l'assimilation du carbone, si elle a traversé auparavant une dissolution de chlorophylle. Dans ce cas, en effet, elle est privée des radiations qui fournissent aux chlorolécites l'énergie nécessaire à la décomposition de l'acide carbonique.

» Dans la nature, la lumière solaire qui frappe une feuille n'a jamais, il est vrai, traversé une dissolution de chlorophylle; mais, par contre, elle peut avoir traversé une ou plusieurs feuilles vertes. Il était intéressant de voir ce que devient, dans cette lumière transmise, la fonction assimilatrice; autrement dit, une feuille, qui ne reçoit de radiations lumineuses que celles qui ont traversé une ou plusieurs autres feuilles, est-elle encore capable de décomposer l'acide carbonique?

» En 1887, M. Nagamatz <sup>(2)</sup> a essayé de résoudre directement ce problème; il a recouvert une feuille verte par une autre semblable et il a constaté que dans la feuille ainsi masquée il n'y a jamais formation d'amidon. Il en a conclu qu'une feuille verte de 200  $\mu$  d'épaisseur suffisait à arrêter l'assimilation. Mais on sait aujourd'hui, depuis les recherches de Schimper, Saposchnikoff, Brown et Morris, et j'ai eu l'occasion de le constater moi-même bien des fois dans un autre travail, qu'il n'y a pas proportionnalité entre la quantité d'amidon produit et l'énergie assimilatrice; que la non-apparition de l'amidon, dans une feuille qui en contient d'ordinaire, n'implique nullement l'arrêt complet de l'assimilation.

» L'expérience qui précède n'est donc pas concluante. Je me suis proposé de la reprendre et je l'ai modifiée comme il suit :

» J'ai employé des éprouvettes aplaties enduites d'un vernis noir au sommet et sur les côtés, de façon que la lumière ne puisse arriver dans l'intérieur que par les deux

---

<sup>(1)</sup> Travail fait au Laboratoire de Biologie végétale de Fontainebleau, dirigé par M. Gaston Bonnier.

<sup>(2)</sup> *Arbeiten des botanischen Instituts in Würzburg*, t. III, p. 399.

faces planes. J'appliquais sur ces deux faces des portions rectangulaires de feuilles d'une espèce donnée et que je maintenais en place au moyen d'anneaux en caoutchouc. Dans l'intérieur des éprouvettes se trouvait de l'air ordinaire contenant 5 à 10 pour 100 d'acide carbonique; une feuille de Troène (*Ligustrum ovalifolium*) reposait dans cet air sur le mercure. Grâce à des analyses faites avant et après l'expérience, je voyais si cette feuille assimilait ou non derrière l'écran appliqué sur les parois des éprouvettes. Celles-ci, descendues dans un cristalliseur plein d'eau se renouvelant continuellement de façon à maintenir la température constante, étaient exposées soit à la lumière directe, soit à la lumière diffuse. Des éprouvettes témoins se trouvaient à côté des précédentes; les unes étaient dépourvues d'écran et laissaient par conséquent pénétrer dans leur intérieur toute la lumière; les autres étaient complètement noircies, en sorte que la feuille de Troène qu'elles contenaient se trouvait à l'obscurité.

» Je vais exposer maintenant les principales conclusions auxquelles je suis arrivé.

» I. Derrière une seule feuille, j'ai toujours observé qu'il y a décomposition d'acide carbonique. Et il en est ainsi, non seulement avec des feuilles comme celles d'Érable Sycomore (77 $\mu$ ), de Châtaignier (80 $\mu$ ), de Hêtre (90 $\mu$ ), de Marronnier (100 $\mu$ ), mais encore avec des feuilles plus épaisses et plus vertes de Vigne vierge et de Lilas (200 $\mu$ ), de Poirier (270 $\mu$ ), et même de Lierre (300 $\mu$ ) et de Laurier-Cerise (340 $\mu$ ). Toutes les expériences qui m'ont fourni ces résultats ont été faites à la lumière directe du soleil, la température variant entre 16° et 20°, l'air employé contenant, comme il a été dit plus haut, de 5 à 10 pour 100 de gaz carbonique.

» II. Par contre, le plus souvent, derrière deux feuilles, et dans les mêmes conditions de milieu, il y a généralement dégagement d'acide carbonique. La lumière qui traverse deux feuilles est cependant encore capable, ainsi que je m'en suis assuré, de permettre la décomposition de ce gaz; mais la respiration l'emporte sur l'assimilation et donne son signe à la résultante de ces deux phénomènes inverses.

» III. Le passage de la lumière à travers une seule feuille affaiblit néanmoins d'une manière notable la force vive des radiations qui servent à la fonction chlorophyllienne. Aussi, derrière une feuille, l'énergie assimilatrice d'un tissu vert, mesurée par les quantités d'oxygène dégagé ou d'acide carbonique absorbé par unité de surface dans un temps donné, se trouve-t-elle réduite dans de fortes proportions. En comparant l'énergie assimilatrice de la feuille de Troène dans l'éprouvette recouverte d'une feuille et dans l'éprouvette témoin sans écran, j'ai trouvé que derrière une feuille de Hêtre cette énergie était 7 fois plus faible qu'à la lumière directe; elle était 8 fois plus faible derrière une feuille d'Érable Sycomore, 10 fois derrière une feuille de Haricot, 12 fois derrière une feuille de



Vigne vierge, 16 fois derrière une feuille de Poirier, 20 fois derrière une feuille de Lierre.

» IV. Mais les résultats qui précèdent varient, comme il fallait s'y attendre, si l'on change les conditions de température et d'éclairement. A la lumière diffuse, par exemple, une feuille de Vigne vierge rend l'énergie assimilatrice 24 fois plus faible au lieu de 12 fois seulement à la lumière directe; et une feuille de Lierre abaisse l'intensité de l'assimilation à un degré tel que la respiration l'emporte, alors qu'à la lumière directe c'est la fonction chlorophyllienne qui domine. D'une manière générale, derrière une feuille à la lumière diffuse et derrière deux feuilles à la lumière directe, l'assimilation est nulle ou elle est masquée par la respiration; en outre, on peut admettre, sans craindre d'aller au delà de la vérité, que derrière un tissu bien vert présentant  $300\mu$  d'épaisseur, l'assimilation est impossible.

» V. Lorsque la lumière a traversé des feuilles, son pouvoir assimilateur se trouve abaissé, non seulement à cause de l'absorption des radiations par la chlorophylle, mais encore par suite de l'absorption due aux parties incolores, membranes et surtout protoplasme. Le rapport des actions exercées par des tissus verts et par des tissus identiques, mais privés de chlorophylle, varie naturellement avec la quantité de matière verte dans les cellules. En général, derrière une feuille décolorée par l'alcool, l'énergie assimilatrice est de deux à deux fois et demie plus faible qu'à la lumière directe; et, derrière une feuille albinotique, de deux fois au plus seulement. Cette différence s'explique parfaitement si l'on observe qu'une feuille panachée a des chromatophores moins nombreux, plus petits, et est moins épaisse et plus aqueuse qu'une feuille normale; que, de plus, le durcissement du protoplasme par l'alcool ne peut que diminuer sa perméabilité pour la lumière. J'ai constaté, en outre, que derrière une feuille verte de Tabac, l'énergie assimilatrice est 5 fois plus faible que derrière une feuille albinotique de la même plante; et il en est ainsi avec une feuille verte et une feuille décolorée par l'alcool de Vigne vierge, de Chêne et de Haricot. Si donc, derrière des tissus adultes et bien verts l'assimilation se trouve arrêtée ou ralentie dans des proportions plus ou moins grandes, c'est surtout à l'absorption des radiations lumineuses par la chlorophylle de ces tissus qu'il faut attribuer l'effet produit. »

BOTANIQUE. — *Sur une zoogée bactérienne de forme définie* (1). Note de M. RADAIS, présentée par M. Guignard.

« La bactérie dont il s'agit a été isolée de tiges de Sorgho sucré atteint de *brûlure*; elle ne joue toutefois aucun rôle dans le développement de cette maladie parasitaire, comme j'ai pu m'en assurer par des expériences d'inoculation semblables à celles qui m'ont amené à déterminer l'action pathogène d'une levure chez cette plante industrielle (2).

» Il serait donc superflu d'attirer l'attention sur un simple saprophyte si cet organisme ne présentait, d'autre part, des particularités propres à mettre une fois de plus en lumière les liens morphologiques qui rattachent les Bactériacées aux Algues inférieures pourvues de chlorophylle.

» La bactérie forme, à la surface des milieux nutritifs, une zoogée résistante, coriace, chagrinée extérieurement et comme hérissée de pointes mousses. Comprimée avec précaution sous un couvre-objet, la gelée s'étale et se montre formée d'articles ovoïdes reliés entre eux en chaînettes toruleuses, souvent ramifiées et enchevêtrées. Chacun des articles qui mesure, en moyenne,  $8 \times 10 \mu$ , n'est autre chose qu'une colonie ou famille de bactéries, à peine plus longues que larges ( $0,6 \times 0,8 \mu$ , environ, immédiatement après la division), plongées, sans ordre apparent, dans la gelée qui déborde au pourtour en une enveloppe incolore de faible épaisseur. Cette enveloppe limite ainsi chaque colonie qui se montre parfaitement autonome et ne se soude aux colonies voisines que par une portion de la gelée elle-même.

» On peut cultiver cet organisme sur la plupart des milieux usuels, mais la présence des sucres et notamment du saccharose augmente notablement le rendement. Une réaction acide favorise également le développement; aussi le liquide de Raulin, solidifié par la gélatine ou la géluse, constitue-t-il un excellent substratum pour la mise en évidence des caractères morphologiques de la zoogée.

» En milieu liquide, la bactérie forme un voile d'abord réticulé, puis continu. On y rencontre la même structure en chaînettes simples ou ramifiées de colonies massives ovoïdes.

» L'optimum de développement se place entre  $25^{\circ}$  et  $30^{\circ}$ .

» Les cellules pourvues d'une membrane épaisse, dont le contour externe est difficile à délimiter par rapport à la gelée ambiante, ont un contenu qui se teint énergiquement par toutes les couleurs basiques d'aniline; ce contenu ne se colore pas par la méthode de Gram.

» La forme de cette zoogée bactérienne, nettement définie et constante

(1) Travail fait au Laboratoire de Botanique de l'École de Pharmacie de Paris.

(2) *Comptes rendus*, 13 février 1899.

sur tous les milieux où elle se développe, différencie l'organisme qui la produit des bactéries jusqu'ici décrites.

» On ne saurait toutefois rattacher cette forme aux divers aspects, souvent typiques, mais variables avec le substratum, que présentent un grand nombre d'autres zooglées bactériennes (*Proteus vulgaris* Hauser, *Micrococcus polyplus* Migula, etc.). De pareilles figures ne sont, en effet, que le résultat de phénomènes physiques de confluence des diverses portions d'une gelée amorphe plus ou moins cohérente.

» La réunion de bactéries en familles ou colonies nettement délimitées rappelle, au contraire, les groupements cellulaires de certaines Algues chlorophylliennes inférieures. A ce titre, l'organisme qui nous occupe doit prendre place à côté d'un petit nombre de Bactériacées déjà décrites, et que leur développement en colonies morphologiquement définies a permis de rapprocher de formes analogues chez les Cyanophycées, Chlorophycées, Diatomées, etc. On peut citer l'*Ascococcus Billrothii* Cohn, tout à fait comparable aux *Microcystis* Kützing; le *Leuconostoc mesenteroides* Van Tieghem, dont la morphologie est celle des *Nostoc* Vaucher; le *Nevskia ramosa* Famintzin, ainsi que le *Bacterium pediculatum* Koch et Hosaeus, qu'on rapproche du genre *Gomphonema*; certaines bactéries agrégées et notamment l'*Ascobacteria ulvina* Van Tieghem, etc.

» De même que l'*Ascococcus Billrothii*, dont elle diffère d'ailleurs par la forme allongée et non sphérique de ses cellules, la bactérie du Sorgho se développe en familles globuleuses analogues à celles des *Microcystis*; mais, de plus, ces colonies massives élémentaires se groupent à leur tour en chaînettes toruleuses simples ou ramifiées, sortes d'arbuscules que l'on peut comparer aux colonies composées du *Godlewskia aggregata* Janczewski. Ici, toutefois, il faut se borner à un simple rapprochement d'aspect extérieur, car cette curieuse Chamæsisphonacée présente, d'autre part, dans son développement et dans son mode de reproduction, un degré de complication organique que l'on chercherait sans doute vainement chez une Bactériacée.

» Je propose de désigner sous le nom de *Bacterium Trabuti* <sup>(1)</sup> l'espèce ci-dessus décrite et caractérisée par son mode de végétation en chaînettes simples ou ramifiées de familles zoogléiques massives nettement distinctes.

» Il se peut que l'étude de zooglées analogues justifie plus tard pour ces

---

(<sup>1</sup>) Je dois à l'obligeance de M. le professeur Trabut les échantillons de Sorgho brûlé qui ont été le point de départ de ces recherches.

formes la création d'un genre nouveau chez les Bactériacées. Cette création, pour une espèce unique, serait prématurée, car on risquerait de confondre, dans la diagnose, les caractères génériques et spécifiques. »

MINÉRALOGIE. — *Sur les éléments de symétrie limite et la mériédrie.*

Note de M. **WALLERANT**, présentée par M. Fouqué.

« Pasteur est le premier qui ait appelé l'attention sur les formes limites. Il montra que : « dans les substances dimorphes, l'une des formes qu'elles présentent est une forme limite, une forme en quelque sorte placée à la séparation de deux systèmes dont l'un est le système propre de cette forme, et l'autre le système dans lequel rentre la seconde forme de la substance ». Mallard, de son côté, montra, au moyen d'observations faites sur un grand nombre d'espèces minérales, que des cristaux pouvaient se grouper symétriquement autour d'*axes limites de leur réseau*.

» La considération des éléments de séparation limite paraît devoir être très féconde en résultats, à la condition toutefois de les définir d'une façon précise et de les faire intervenir autrement.

» On admet généralement qu'un élément, droite, point, plan, est un élément de symétrie limite d'un polyèdre quand la coïncidence entre ce polyèdre et le polyèdre symétrique au lieu d'être parfaite n'est qu'approchée. Cette définition est toutefois insuffisante ; elle amène en effet à cette conclusion qu'une droite, par exemple, voisine d'un axe réel est un axe limite ; ce qui est évidemment inexact. On doit compléter la définition en ajoutant que dans la position symétrique la coïncidence est plus approchée que pour toute autre position voisine.

» Ainsi définis, les éléments limites satisfont aux conditions qui régissent les éléments réels, avec une certaine tolérance toutefois. C'est ainsi qu'ils peuvent ne pas faire rigoureusement entre eux les angles que font les éléments réels d'un polyèdre ; dans un polyèdre centré, un axe limite d'ordre pair peut ne pas être rigoureusement perpendiculaire sur le plan de symétrie limite correspondant.

» Je me contenterai de montrer aujourd'hui comment la considération des éléments limites, non du réseau, mais de la particule complexe, permet d'expliquer les structures mériédriques. On voit facilement que dans la cristallisation les particules complexes se disposent suivant un réseau tel que les axes réels ou limites de la particule soient des rangées



et des axes réels ou limites du réseau, tel que les plans de symétrie réels ou limites de la particule soient des plans réticulaires et des plans de symétrie réels ou limites de ce même réseau. Mais il est un cas particulier à distinguer : c'est celui où les éléments de symétrie limite font entre eux et avec les éléments de symétrie réelle les angles que font entre eux les éléments réels d'un polyèdre. Dans ce cas, en effet, les réseaux étant des polyèdres tout spéciaux, leurs éléments limites deviennent des éléments réels et la structure est mériédrique.

» Il y a, par suite, deux cas de mériédrie à distinguer :

» Celui où le réseau est déterminé par les éléments réels seuls de la particule complexe, qui peut ou non avoir des éléments limites. C'est la mériédrie, telle qu'on l'entend habituellement et que je désignerai sous le nom de *mériédrie à symétrie élevée*.

» Dans le second cas, le réseau est déterminé par l'intervention combinée des éléments réels et des éléments limites. Dans ce cas, le corps cristallisé rentre, par sa symétrie, dans un système cristallin de symétrie inférieure à celle de son réseau. C'est la mériédrie à symétrie restreinte. »

GÉOLOGIE. — *Complément d'observations sur la structure du diluvium de la Seine.* Note de M. **STANISLAS MEUNIER.**

« Tout le monde sait que les géologues ne sont pas d'accord quant à la manière de concevoir le processus du creusement des vallées. Tandis que la très grande majorité d'entre eux reporte ce phénomène à une époque déterminée et dès maintenant accomplie et y voient l'œuvre de cours d'eau incomparablement plus rapides et plus volumineux que les fleuves contemporains qui n'en seraient qu'un faible résidu, d'autres se croient en droit d'affirmer que la rivière actuelle, avec la dimension et l'allure que nous lui voyons, a pu, à la faveur d'un temps suffisant et qui ne lui a pas manqué, procéder à la soustraction de matière qu'il s'agit d'expliquer.

» Parmi les arguments que ceux-ci considèrent comme les plus décisifs, il en est qui ont trait à la façon dont les débris rocheux charriés par le cours d'eau ont été accumulés sur le fond de la vallée et qui naturellement a dû varier beaucoup, selon que le phénomène a été violent ou tranquille. Or, malgré le grand nombre de publications dont il a été l'objet, il semble que le diluvium n'a pas encore été étudié dans sa structure intime avec tout le soin qu'il mérite. Quand on s'applique, sans parti pris, à la recherche

de quelque loi présidant à l'agencement des sables, des graviers et des galets diluviens, on est fort surpris d'un résultat diamétralement opposé à celui que ferait prévoir l'épithète de torrentiels, qui leur a été si souvent appliquée. On trouve que le diluvium est pourvu d'une structure dont la délicatesse est extrême et dans laquelle la situation des particules est déterminée strictement par des conditions dynamiques définies en chaque point.

» Tout d'abord, et pour éliminer des particularités qui s'expliqueront d'elles-mêmes tout à l'heure, il convient d'examiner spécialement la portion moyenne du diluvium. Elle est formée d'espèces de lentilles ou d'armandes sableuses ou caillouteuses, de dimensions très variables et de forme plus ou moins aplatie, et qui sont enchevêtrées les unes dans les autres d'une façon parfois fort compliquée. Dans chacune de ces lentilles, les éléments sableux ou caillouteux sont disposés en lits parfaitement réguliers plus ou moins obliques, parfois presque horizontaux et toujours nettement parallèles entre eux. L'orientation en est aussi variable que le plongement et semble tout à fait indépendante de la direction et de la pente de la vallée; ils se distinguent les uns des autres par les faibles variations dans la grosseur de leurs grains, et à cet égard ils sont immédiatement comparables aux lits constitutifs des dunes de sable.

» Mais si la structure de chaque lentille est aisée à expliquer, il semble en être autrement de l'enchevêtrement qu'elles présentent les unes vis-à-vis des autres, et Belgrand, par exemple, l'a attribué (p. 178 de *la Seine*) au *tourbillonnement* des eaux diluviennes. En réalité, la comparaison avec la sédimentation fluviale actuelle démontre que cette structure entrelacée représente une série de remaniements successifs, prodigieusement délicats, opérés sur une même verticale en conséquence des variations dans la vitesse de l'eau, dues elles-mêmes aux fluctuations de son volume et surtout au déplacement horizontal des méandres. Par suite de ce déplacement, un point donné se comporte comme s'il occupait successivement des positions diverses dans le lit du cours d'eau et il peut conserver des témoignages de ces conditions successives, dans des lambeaux de sédiments et dans des traces d'érosions superposés : c'est précisément ce qui a lieu.

» Par exemple, ce point, supposé d'abord dans une anse convexe, siège d'un alluvionnement actif, pourra être plus tard situé au milieu de la rivière, et soumis alors à une dénudation qui lui reprendra tantôt la totalité, tantôt une partie plus ou moins considérable des dépôts précédemment accumulés. Le résultat dans le dernier cas sera une entaille, dont la forme gracieusement incurvée indique déjà qu'elle dérive d'une action fort déli-

cate : on trouvera parfois à sa surface des matériaux trop pesants ou trop volumineux pour que le courant dénudateur en ait eu raison. Le déplacement horizontal des méandres continuant, le point considéré se trouvera de nouveau, avec le temps, dans la condition favorable à la sédimentation : il se garnira de petits lits inclinés, dont la grosseur de grains et l'orientation seront rigoureusement réglées par la vitesse et la direction du courant, et ces vicissitudes locales, en se reproduisant un nombre suffisant de fois, amèneront nécessairement dans le dépôt la structure amygdaloïde si bizarre à première vue dans le diluvium. On voit que les tourbillons de Belgrand, loin de la pouvoir procurer, la compromettraient fort et la feraient bien vite disparaître.

» Pour ce qui est des blocs et des galets relativement gros, associés à la masse du diluvium franc, il n'y a aucun doute qu'ils n'aient été apportés soit par des glaces flottantes, soit par des radeaux formés, par exemple, d'arbres arrachés aux berges avec leurs racines. Leur présence conduit à comprendre comment, par les lavages successifs dont nous avons parlé, il doit nécessairement se faire, dans le fond du dépôt, la zone macrolithique et sans structure bien précise que Belgrand regarde comme le type de ses *gravier de fond* : c'est le terme de l'évolution normale du diluvium franc.

• » Enfin, l'histoire des régions supérieures du diluvium est de même éclairée d'une façon complète par l'observation des phénomènes actuels : elles résultent du mécanisme toujours à l'œuvre chaque fois que le fleuve inonde les terres basses qui l'avoisinent, et le terrain formé résulte pour une bonne part d'un véritable colmatage. Toutefois, les sables et même les galets dont il est pourvu tiennent à la collaboration des glaces, et il suffit d'avoir visité la plaine d'Alfort, par exemple, au moment de certaines inondations d'hiver, pour y avoir pu apprécier l'efficacité, au moment du dégel, des plaques de glace paresseusement charriées dans tous les sens, comme agents d'éparpillement des sables et des pierrailles dont elles sont chargées. Il va sans dire qu'une fois constitué, le terrain de colmatage pourra, par remaniement, passer à l'état de diluvium franc.

» En somme, l'histoire du diluvium de la Seine nous apparaît avec une simplicité et une continuité qui contrastent singulièrement avec la première conclusion d'observations trop hâtives. Là où, tout d'abord, on ne voyait que des témoignages de courants monstrueux par leur volume et par leur vitesse, il n'y a que la preuve de la longue persistance du régime encore en vigueur sous nos yeux. A notre sens, l'analyse attentive de la structure intime du diluvium suffit à elle seule, et sans le secours d'aucune autre

considération, pour faire repousser toutes les hypothèses diluviennes successivement présentées, même avec les modifications par lesquelles depuis Belgrand on a essayé tant de fois de les amender. L'histoire de la sédimentation fluviale est une de celles où la légitimité de la doctrine actualiste apparaît le plus clairement. »

PHYSIOLOGIE ANIMALE. — *Une nouvelle hypothèse sur la nature des conditions physiques de l'odorat.* Note de MM. VASCHIDE et VAN MELLE, présentée par M. Marey.

« L'opinion classique sur l'odorat est encore celle admise par les anciens physiciens grecs. La condition essentielle serait que des particules des corps odorants se détachent et, se répandant continuellement dans l'air, viennent en contact intime avec la muqueuse olfactive. La Physique a, depuis longtemps, remplacé l'émission par l'ondulation dans le domaine de l'audition et de la vision ; pour l'odorat, nous en sommes encore à l'opinion de Démocrite.

» L'hypothèse de l'émission n'est basée expérimentalement que sur des inductions dont la légitimité est bien loin d'être toujours prouvée, et les recherches de Huyghens et Papin, Bened, Prevost, Venturi, Cloquet, Bertholet, Robiquet, Liégeois, Valentin, Wolff et d'autres, qui passent pour catégoriques, n'ont pas avancé de beaucoup la question et l'on n'est nullement fixé sur la nature des odeurs. Les arguments qui paraissent plaider en faveur de cette hypothèse peuvent se résumer en deux chefs principaux : 1° l'odeur est portée par l'air et, pour pouvoir sentir, il faut introduire l'air qui emporte l'effluve odorant dans le nez, c'est-à-dire il faut le respirer (inspiration) et le renifler ; 2° si l'on renferme les matières odorantes dans une boîte hermétiquement fermée, elles ne se font plus sentir.

» A ces arguments, nous nous contentons simplement d'opposer certaines remarques, concluantes à notre avis : 1° le son est aussi emporté par le vent, de même que la chaleur dans certaines conditions. Cependant on ne fait pas entrer en jeu l'hypothèse des particules détachées, mais plutôt des formes d'énergie qui se déplacent à l'aide de certains intermédiaires ; 2° si l'on renferme hermétiquement, dans une boîte opaque, une source de lumière, les sensations sont interceptées. Ce qui est transparent pour la lumière, ne l'est pas dans le même degré pour la chaleur et encore moins pour les rayons Röntgen. C'est donc presque illogique d'exiger que,



par rapport aux hypothétiques rayons de l'odorat, les matières qui empêchent la propagation de la lumière se conduisent autrement.

» L'hypothèse que nous voulons soutenir peut être formulée ainsi : L'odorat ne provient pas d'un contact direct entre les particules détachées des corps odoriférants et les terminaisons des nerfs olfactifs, mais d'un rapport indirect au moyen de rayons de courte ondulation, analogues mais non semblables à ceux que nous considérons comme la cause de la lumière, de la chaleur et des phénomènes Röntgen, etc. Voici les principales présomptions qui plaident, péremptoirement à notre avis, en faveur de notre thèse :

» 1° L'histoire de la Science nous montre comme une évolution nécessaire d'être arrivée peu à peu à reconnaître que les sensations ne proviennent pas directement des corps, mais plutôt du milieu ambiant ;

» 2° Les nerfs olfactifs ont la même origine cérébrale que les nerfs optiques, et cette condition spéciale les distingue des autres nerfs sensoriels. Embryologiquement, cette affinité d'origine étant constatée, il est très vraisemblable que les fonctions se ressemblent également ;

» 3° Des substances chimiques odoriférantes, qui appartiennent au même groupe, possèdent la qualité de provoquer dans le spectre lumineux des bandes d'absorption qui se rapprochent d'autant plus de l'extrémité du spectre à mesure que leur poids spécifique augmente (Ramsay). En même temps, on remarque que les odeurs de ces substances se rangent également dans le même ordre de succession que les bandes d'absorption [Ramsay (<sup>1</sup>), Haycraft (<sup>2</sup>)] ;

» 4° Les odeurs possèdent la faculté d'absorber la chaleur rayonnante, ce qui prouve qu'il y a un rapport intime entre ces odeurs et les rayons de chaleur [Tyndall (<sup>3</sup>)] ;

» 5° Les substances odorantes ne perdent pas de poids ni de volume, ou en tout cas la perte est insignifiante, à moins d'être une substance volatile. Le fait paraît certain depuis que Haller (<sup>4</sup>) l'a fait valoir ;

» 6° Il y a bien des corps dont les particules se détachent, en d'autres mots, qui se transforment en vapeurs et ne sentent pas ; de même qu'il y a

(<sup>1</sup>) *On Smell* (*Nature*, t. XXVI, p. 187; 1882).

(<sup>2</sup>) *The nature of the objective cause of sensation. Smell* (*Brain*, p. 166-178; 1888-89).

(<sup>3</sup>) *Radiation* (tr. française), p. 39, 42, 59; 1868.

(<sup>4</sup>) *Elém. phys.*, t. V, p. 162.

d'autres corps qui répandent de fortes odeurs sans qu'on puisse prouver que des particules s'en détachent. Il est bien bizarre, remarquons-le en passant, de prouver la divisibilité infinitésimale par le fait simple de la propriété odorante. Le simple procédé de mesurer aurait pu convaincre les anciens que la vision ne saurait être due aux particules détachées;

» 7° Il existe des matières dont chacune indépendamment répand une odeur assez forte, mais qui, mises ensemble, sans former une nouvelle substance chimique, anéantissent mutuellement leurs odeurs. Le café et l'iodoforme par exemple. Ce phénomène présente une analogie avec ce qui se passe quand un corps froid et un corps chaud se trouvent l'un près de l'autre; ils anéantissent dans un certain sens les sensations qu'ils provoquent chacun s'ils agissent séparément;

» 8° On a étudié l'influence de la couleur des étoffes sur la propriété de fixer les soi-disant effluves odorants [Stark, d'Édimbourg <sup>(1)</sup>, Duménil <sup>(2)</sup>] et l'on a trouvé que l'absorption des odeurs varie avec les couleurs des étoffes;

» 9° La fatigue peut ne porter que sur une odeur, tandis que l'odorat reste intact pour d'autres odeurs, de même que l'œil peut être fatigué par les rayons rouges et très sensible pour les autres rayons [Aronshon <sup>(3)</sup>, Toulouse et Vaschide <sup>(4)</sup>, etc.];

» 10° L'air n'est pas le seul véhicule de l'odorat, car il ressort des recherches que l'un de nous (Vaschide) a faites avec M. Toulouse, qu'on peut parfaitement sentir ayant les narines pleines d'une solution odoriférante. En outre, l'ancienne expérience de Weber (1847) est loin d'être indiscutable, car il n'y a aucune preuve que la sensation soit disparue physiologiquement, lorsque le nez est plein d'un liquide odorant; elle a pu très bien disparaître psychologiquement, l'excitation physiologique ne pouvant être perçue à cause d'une sensation désagréable et nouvelle.

» Telle est notre hypothèse; nous la croyons justifiable d'autant plus qu'elle cadre avec toutes les données scientifiques acquises. Walther, de Landshut <sup>(5)</sup>, a vaguement agité, au commencement du siècle (1808), la possibilité d'une théorie dynamique des odeurs et inclinait à croire à une

(<sup>1</sup>) *The Edinb. New philosoph. Journal*, avril-juin 1834.

(<sup>2</sup>) *Des odeurs*. Paris, 1843.

(<sup>3</sup>) *Exper. Untersuch. z. Physiol. des Geruches*, 1886.

(<sup>4</sup>) *C. R. Soc. Biologie*, nov. 1834.

(<sup>5</sup>) *Physiologie des Menschen*, t. XXV, p. 269-277; 1808.

propagation analogue à celle de la lumière, de la chaleur, du son, etc., phénomènes dont il ignorait d'ailleurs la nature.

» Il y a bientôt quatre années que nous poursuivons l'étude de ce problème, pendant ce temps nous avons pu réfléchir et formuler ces arguments. Notre hypothèse ouvre de nouveaux horizons, et l'existence d'une onde olfactive, que nous croyons pouvoir sous peu de temps démontrer physiquement, fait rentrer la fonction de l'odorat dans le système de cette ondulation et vibration universelle, forme essentielle de la vie. »

ANTHROPOMÉTRIE. — *Sur un campylogramme crânien.*

Note de MM. **BLIN** et **SIMON**.

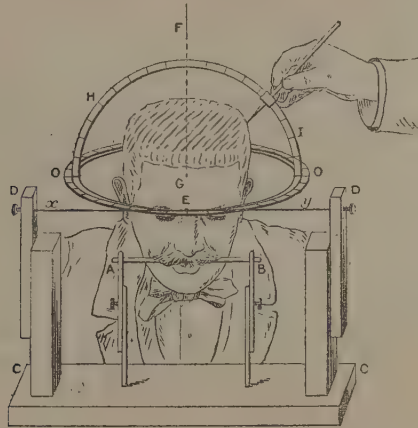
« L'appareil que nous avons l'honneur de présenter à l'Académie est destiné à prendre des mesures permettant de dessiner les courbes du crâne sur le vivant.

» Pour obtenir ce résultat, il était d'abord nécessaire de pouvoir immobiliser facilement la tête d'une façon complète; puis, d'imaginer un dispositif, lequel, mobile autour de cette tête immobilisée, permet d'en étudier la configuration sous ses divers aspects. Le mode de fixation de la tête est le suivant : sur la base de sustentation de l'appareil est dressée une sorte de barre fixe AB, que le sujet vient mordre : elle peut se déplacer verticalement, et des dispositions spéciales ont été prises pour que la partie en contact avec la bouche puisse être facilement désinfectée.

» La description que nous allons donner de l'appareil est faite d'après la maquette en bois exécutée par nous-mêmes, maquette dont la figure est ci-joint reproduite, et qui ne donne qu'une idée schématique de l'aspect définitif de l'appareil.

» Ce dernier se compose d'abord de deux supports verticaux CD, munis de crémaillères leur donnant un double mouvement vertical et antéro-postérieur. A la partie supérieure de ces supports est placé un axe transversal  $xy$  sur lequel, en son milieu E, vient reposer, par un point de sa circonférence, un cercle métallique gradué OO. C'est ce cercle métallique, animé d'un mouvement angulaire autour de l'axe  $xy$ , qui vient encadrer la tête immobile. Les mouvements propres aux deux supports CD permettent d'amener le point E au niveau du point de repère crânien antérieur choisi par l'expérimentateur (sillon naso-frontal, glabellle ou ophrion). D'autre part, les mouvements angulaires du cercle OO permettent, le point E restant fixe puisqu'il est sur l'axe  $xy$ , d'orienter à volonté ce cercle selon divers plans déterminés par ce point E et un second point de repère crânien, protubérance occipitale externe, par exemple, ou ligne biauriculaire.

» Enfin, perpendiculaire au plan du cercle OO et mobile autour d'un axe vertical FG, passant par le centre de ce cercle, se trouve un demi-cercle métallique gradué HI, et sur ce demi-cercle se meut un curseur porteur d'un index tel que la direction de ce dernier soit toujours un rayon de ce cercle ou de la sphère qu'il engendre par sa rota-



tion autour de son axe FG. Les chiffres de la graduation de l'index indiquent la distance de sa pointe au centre du demi-cercle mobile. Nous n'insistons pas sur ce principe, qui est celui indiqué déjà en 1838 par Antelme et appliqué à son céphalomètre.

» On voit donc qu'en raison des divers mouvements des deux cercles gradués et de l'index par rapport au crâne immobile, il est facile d'amener l'index successivement au contact de tous les points de la tête; et, par le report sur une feuille préparée à cet effet, des diverses mensurations obtenues, qu'il est aisé d'établir un graphique correspondant à la courbe cherchée. Du reste, nous nous proposons de revenir sur ce sujet; ce mode de mensuration crânienne, applicable à tous les plans crâniens, pourra permettre par l'établissement d'une moyenne, d'obtenir un indice anthropométrique, non pas arbitraire, mais en rapport direct avec le volume de la tête, puisqu'il représenterait le rayon moyen de la calotte crânienne. »



PHYSIQUE DU GLOBE. — *Mouvements barométriques provoqués, sur le méridien du Soleil, par sa marche en déclinaison.* Note de M. A. POINCARÉ, présentée par M. Mascart.

« Nous rentrons ici dans le domaine des choses généralement incontestées. Mon but est de faire ressortir, dans une même année, discutées par les mêmes procédés, les distinctions entre les mouvements barométriques commandés sur un méridien par la marche en déclinaison, soit de la Lune, soit du Soleil. Sans préjudice de l'intervention de la rotation terrestre, ces mouvements, régis par la variation du sinus de la déclinaison de l'astre, sont dus : au cas de la Lune, exclusivement à l'action immédiate de l'attraction (soulèvement ou compression, appel par en bas ou par en haut); au cas du Soleil, presque entièrement à l'action lente du réchauffement et du refroidissement (dilatation ou contraction, mêmes appels).

» Pour éviter les longueurs, je suppose qu'on a sous les yeux ma dernière Communication <sup>(1)</sup>.

» *Moyennes de l'hémisphère.* — En m'efforçant de me rapprocher des équinoxes pour le partage de l'année, je trouve pour moyenne pression sur l'hémisphère 760<sup>mm</sup>,07, aussi bien en Soleil boréal qu'en Soleil austral <sup>(2)</sup>.

» Il y a, en cette année 1883, dans les stocks des échanges entre les deux hémisphères, une oscillation par saison, avec, sur nous, un minimum de la pression moyenne aux changements de saison. Celui du solstice d'été est assez peu accentué. Les trois autres donnent un écart, sur la pression

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, n° 14, p. 529.

La correspondance en déclinaison entre les jours tropiques 1, 2, 3, ... et les mois (synodiques) I, II, III, ... peut se figurer ainsi (I, équilune; IV, équinoxe, asc) :

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII												II	III					

*Voir*, sur la fig. 2 ci-jointe, les dates extrêmes des mois principaux.

<sup>(2)</sup> Cette égalité commande une légère rectification à l'observation incidente du dernier alinéa de la Communication susrappelée. Les différences de chiffres sont d'ailleurs trop faibles pour qu'on doive en tirer des conclusions absolues. Je ne raisonne ici que sur une année et des moyennes mensuelles et sur un méridien présentant à peu près les conditions moyennes.

moyenne, de  $-0^{\text{mm}},75$  vers le mois I,  $-1^{\text{mm}},16$  au IV,  $-1^{\text{mm}},27$  au X. Le maximum du mois III atteint  $+1^{\text{mm}},15$ ; les autres sont moitié moindres. Les forts échanges ont lieu aux équinoxes et en Soleil austral. Il y a six fois compensation <sup>(1)</sup>.

» Le profil des moyennes de l'hémisphère dans le mois tropique rappelle la forme simple de l'onde lunaire. Celui de l'année tropique répond à l'entre-croisement de deux ondulations doubles analogues à celle de la variation diurne solaire. Vagues adverses.

» *Écarts sur la moyenne de l'hémisphère aux différentes latitudes, en l'année et en Soleil boréal ou austral (fig. 1).* — En chacun des trois profils, les demi-sommes des écarts opposés, multipliées par les longueurs respectives des parallèles, donneraient un total nul. Il en est, à très peu près, de même du total des écarts de chaque côté étendus aux demi-parallèles.

» De chaque côté, le profil de l'année part de l'équateur à  $-1^{\text{mm}}$ . Montée lente jusqu'au  $15^{\circ}$ , limite du champ de rencontre des alizés <sup>(2)</sup>, puis rapide et uniforme jusqu'au  $35^{\circ}$ , sommet de la ceinture des calmes, qui atteint  $4^{\text{mm}}$  côté A et  $3^{\text{mm}}$  seulement côté P <sup>(3)</sup>. Passage à zéro au  $50^{\circ}$ . Descente au minimum polaire  $-8^{\text{mm}},1$ , sauf ressaut de  $0^{\text{mm}},37$  au  $70^{\circ}$  côté A et de  $0^{\text{mm}},25$  au  $60^{\circ}$  côté P.

» Dans les latitudes inférieures, le profil en Soleil boréal est au-dessous du profil moyen côté A et, sauf vers l'équateur, au-dessus côté P. C'est l'inverse dans les hautes latitudes. Le nœud côté A est au  $50^{\circ}$  au point où le méridien cesse d'être continental. Le nœud côté P est au  $60^{\circ}$ , à la rencontre du grand axe de rapprochement des deux continents. La contre-pente de  $0^{\text{mm}},25$  qu'on voit, en Soleil boréal, au  $10^{\circ}$  côté A, répond au déplacement de l'équateur barométrique. La différence du Soleil austral au Soleil boréal au  $35^{\circ}$ , est côté A  $+3^{\text{mm}},5$ , côté P  $-2^{\text{mm}}$  au-dessus du  $70^{\circ}$ , la différence inverse s'accuse plus vigoureusement encore du côté A et amène le décentrage déjà étudié du tourbillon polaire <sup>(4)</sup>: le grand minimum passe en hiver du pôle au  $75^{\circ}$ , atteignant  $-10^{\text{mm}}$ , soit  $7^{\text{mm}},5$  au-dessous du palier qui s'accuse entre le  $65^{\circ}$  et le  $80^{\circ}$  sur le profil d'été <sup>(5)</sup>.

(1) Ces échanges se font par l'intermédiaire des ceintures des calmes et d'assez forts écarts y correspondent.

(2) Champ moyen des courants d'E. et des rotations extraéquatoriales.

(3) A, côté Atlantique et côté jour. P, côté Pacifique et côté nuit.

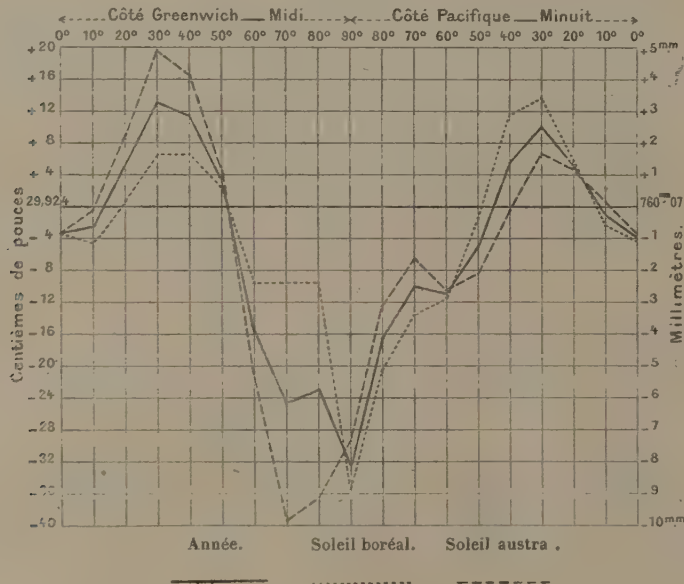
(4) *Comptes rendus*, 15 juillet 1892.

(5) Orographie du bassin de la mer Glaciale et variation diurne.

» En somme, effets annuels à peu près de même grandeur et de même sens que les effets mensuels de la révolution tropique de la Lune, mais autrement distribués. Principales causes déterminantes de l'ensemble des faits : force centrifuge; couloir équatorial entretenu par l'aspiration et par l'opposition des masses; différences entre les échauffements et les refroidissements suivant la nature des surfaces, dont l'action prédomine dans les

Fig. 1.

*Moyennes barométriques, annuelles et semi-annuelles sur le demi-méridien boréal du Soleil.*



latitudes inférieures; différences entre les durées du jour et de la nuit, dont l'effet barométrique devient considérable dès avant le cercle polaire.

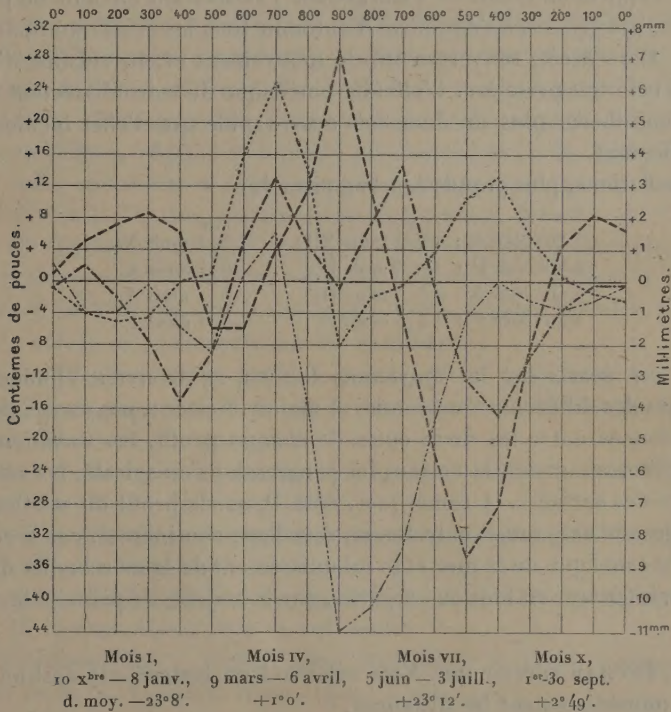
» Écarts, en chaque latitude, entre les moyennes des différents mois et les moyennes annuelles (fig. 2). — Écarts au pôle. Zéro à l'équinoxe de printemps. Plus grand écart négatif à l'équinoxe d'automne,  $-11^{\text{mm}}$ , égal en valeur absolue aux écarts  $\pm$  de la révolution tropique de la Lune; mois d'été polaire où le tourbillon polaire est à peine éteint par le lunistice austral <sup>(1)</sup>.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 15 juillet 1892.

- » Environ  $+8^{\text{mm}}$  au solstice d'hiver et  $-2^{\text{mm}}$  au solstice d'été.  
 » Minimum secondaire :  $-0^{\text{mm}},50$  en février. Maxima secondaires :  $+5^{\text{mm}},50$  en juin,  $+1^{\text{mm}}$  en août. De l'équinoxe d'automne au solstice d'hiver, montée soutenue.

Fig. 2.

*Écarts sur les moyennes annuelles aux mois des solstices et des équinoxes.*



La ligne des abscisses correspond : sur la 1<sup>re</sup> figure, à la moyenne pression sur l'hémisphère ;  
 sur la 2<sup>e</sup>, à la ligne en trait plein de la 1<sup>re</sup>.

» *Écarts à l'équateur.* — Décembre, moyenne  $+1^{\text{mm}}$ , plus haut côté P.  
 Mai :  $-1^{\text{mm}}$ , plus bas côté A. Juillet, août :  $+1^{\text{mm}},25$ , côté A, 0 côté P.  
 Octobre :  $+1^{\text{mm}}$  de part et d'autre. Novembre :  $-0^{\text{mm}},70$  de part et d'autre. Effet de balancement affecté par la nature des surfaces.

» *Écarts intermédiaires.* — Quand l'écart est positif au pôle, il y a autour



de l'éminence : fossé plus ou moins profond (chapelet circumpolaire), bourrelet, puis descente à la cote de l'équateur.

» Quand de cette situation l'écart va au négatif, c'est comme si l'on pressait du doigt le sommet d'une figure élastique des écarts. La saillie polaire est progressivement remplacée par une excavation, autour de laquelle surgit une saillie annulaire, entourée d'un fossé bordé du bourrelet tropical réduit. S'approfondissant et s'élargissant l'excavation envahit de plus en plus l'hémisphère, et, à l'équinoxe d'automne tous les écarts sont passés au négatif. Alors arrêt, renversement du mouvement et, au solstice d'hiver, retour à la forme première. L'effet barométrique du refroidissement serait, sur l'hémisphère, plus de deux fois aussi rapide que l'effet incidenté de l'échauffement.

» Oscillations, plus grands écarts mensuels :

à 70° côté A : +6,2 <sup>mm</sup> mois VII;	—8,4 <sup>mm</sup> mois XI,
à 70° côté P : +9,4 <sup>mm</sup> mois IV;	—8,4 <sup>mm</sup> mois X,
à 40° côté A : +6 <sup>mm</sup> mois III;	—5 <sup>mm</sup> mois V,
à 40° côté P : +4,3 <sup>mm</sup> mois IX;	—7 <sup>mm</sup> mois I.

» De ces écarts sur les moyennes locales, se trouvent éliminées les moyennes des différences entre midi et minuit. Restent, pour expliquer les dissemblances entre les deux côtés de chaque profil, les variations des dites *différences* suivant la saison, les progressions en spirale, les reliefs et la nature des surfaces. A remarquer, côté P, sur le profil du solstice d'hiver, la grande excavation entretenue, sous l'arc continental, par la conservation du calorique de la mer et le ralentissement de la marche des dépressions, maintenues, en tout ou en partie, sur la trajectoire principale. »

M. H. FEUILLE adresse une Note relative à un instrument destiné à apprécier immédiatement les distances.

M. DE CAPDEVILLE adresse une Note relative à un allumeur automatique, spécialement destiné à l'allumage des foyers producteurs de nuages artificiels contre les gelées.

La séance est levée à 4 heures trois quarts.

M. B.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 26 DÉCEMBRE 1899.

*Annuaire pour l'An 1900*, publié par le Bureau des Longitudes. Paris, Gauthier-Villars, 1900; 1 vol. in-12. (Présenté par M. Poincaré.)

*Annales de l'Observatoire de Paris*, publiées sous la direction de M. MAURICE LÆWY, Directeur de l'Observatoire. *Observations*, 1897. Paris, Gauthier-Villars, 1899; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. M. Læwy.)

*Les huiles essentielles et leurs principaux constituants*, par E. CHARABOT, J. DUPONT et L. PILLET. Préface de M. E. GRIMAUD, Membre de l'Institut. Paris, Ch. Béranger, 1899; 1 vol. in-8. (Présenté par M. Moissan.)

*Le Système nerveux central, structure et fonctions; histoire critique des théories et des doctrines*, par JULES SOURY. Paris, Georges Carré et C. Naud, 1899; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Bouchard.)

*Éléments de Physiologie*, par F. LAULANIE. 1<sup>er</sup> fascicule, avec 114 figures. *Considérations générales. Fonctions de nutrition*. Paris, Asselin et Houzeau, 1900; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'Auteur.)

*Colonie de Madagascar. La soie d'araignée*, par le lieutenant J. MAROIX. 3<sup>e</sup> trimestre 1899, s. l.; 1 fasc. in-8°.

*Calcolo grafico del  $\pi$* . Ingegnere AMILCARE TRONCONE. Maracaibo (Venezuela), 1899; 1 fasc. in-8°.

*Congreso científico latino-americano*. I<sup>a</sup> Sección: *Ciencias exactas e ingeniería*. II. Buenos Aires, 1898; 1 vol. in-8°.

*Publicationen der v. Kuffner'schen Sternwarte in Wien*, herausgeg. v. Dr LEO DE BALL. V. Band. Wien, 1900; 1 vol. in-4°.

*Atmospheric tendencies, mean velocity and probable weather (for 1900)*, by D. Dewar. Glasgow, 1899; 1 feuillet in-12.

*Système silurien du centre de la Bohême*, par JOACHIM BARRANDE. I<sup>re</sup> Partie: *Recherches paléontologiques*. Continuation éditée par le Musée de Bohême, Vol. VII. *Classe des Echinodermes. Famille des Crinoïdes*. Texte, 40 planches et 33 figures dans le texte, par le Prof. Dr W. WAAGEN et le Dr J. JAHN. Traduit par A. S. OUDIN. Prague, 1899; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. Albert Gaudry; hommage du Musée de Bohême.)

*Annales du Musée du Congo. Botanique, Série II. Contributions à la Flore*



*du Congo*, par E. DE WILDEMAN et TH. DURAND. T. I, fasc. 1. Bruxelles, 1899; 1 fasc. in-f°.

*Dritter Beitrag zur Granulafrage*, von MAX MÜNDEM. (Separat-Abzug aus *Archiv. für Anatomie und Physiologie*, 1897.) Leipzig, 1 fasc. in-8°.

*Manuel (révisé et augmenté) du Dr Humphreys*, par le Dr FRÉDÉRICK HUMPHREYS. Paris, New-York, s. d.; 1 fasc. in-18.

*Statistiek van den Handel de scheepvaart en de in- en uitvoerrechten in Nederlandsch-Indië*, over het jaar 1898. Batavia, 1899; 1 vol. in-4°.

---

ERRATA.

---

(Séances des 14 et 21 août 1899.)

Notes de M. E.-O. Lovett, Sur la correspondance..., Sur un groupe continu... :

*Au lieu des mots groupe et groupe continu, lisez famille.*

(Séance du 9 octobre 1899.)

Note de M. L. Cruls, Sur une modification de la méthode de Bessel, etc. :

Page 542, ligne 4 en remontant, *au lieu de*  $(1 + x)$ , *lisez*  $(1 - x)$ .

FIN DU TOME CENT VINGT-NEUVIÈME.